

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 8/00, 220/34, G11B 7/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/44365
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. November 1997 (27.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02489		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 20 588.3 22. Mai 1996 (22.05.96) DE 197 03 132.3 29. Januar 1997 (29.01.97) DE 197 06 379.9 19. Februar 1997 (19.02.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15b, D-51379 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katherinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE). NEIGL, Ralf [DE/DE]; Lindlarer Strasse 4, D-51515 Kürten (DE). VEDDER, Hans-Joachim [DE/DE]; Obere Lagerstrasse 5, D-82178 Puchheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PHOTO-ADDRESSABLE SUBSTRATES AND PHOTO-ADDRESSABLE SIDE-GROUP POLYMERS WITH HIGHLY INDUCIBLE DOUBLE REFRACTION			
(54) Bezeichnung: SCHNELL FOTOADRESSIERBARE SUBSTRATE SOWIE FOTOADRESSIERBARE SEITENGRUPPENPOLYMERE MIT HOHER INDUZIERBARER DOPPELBRECHUNG			
(57) Abstract <p>It is possible to produce extremely rapidly photo-addressable storage media from inherently slowly photo-addressable polymers by irradiating the substrates over a large area with a light source suitable for conventional inscription so that an optical anisotropy, i.e. a double refraction with a preferential direction in the plane of the substrate, occurs. If the substrates prepared in this way are briefly intensively irradiated, the pattern is inscribed extremely rapidly and permanently. The invention also relates to novel side-chain polymers in which high optical anisotropy can be generated by irradiation. This optical anisotropy is very heat stable.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Man kann extrem schnell fotoadressierbare Speichermedien aus den an sich langsam fotoadressierbaren Polymeren dadurch herstellen, daß man die Substrate großflächig mit einer für das konventionelle Beschreiben geeigneten Lichtquelle bestrahlt, so daß sich eine optische Anisotropie, d.h. eine Doppelbrechung mit einer Vorzugsrichtung in der Ebene des Substrats, ausbildet. Wenn man diese so vorbereiteten Substrate kurzzeitig intensiv bestrahlt, wird das Muster extrem rasch und dauerhaft eingeschrieben. Die Erfindung betrifft auch neue Seitenkettenpolymere, in denen durch Bestrahlung hohe optische Anisotropie erzeugt werden kann. Diese optische Anisotropie ist sehr thermostabil.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Schnell f t adressierbare Substrate sowie fot adressierbare Seitengruppen-
p lymere mit h her induzierbarer Doppelbrechung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum extrem schnellen Beschreiben fotoadressier-
5 barer Substrate, für dieses Verfahren vorbereitete Substrate und die Verwendung
solcher Substrate in der Informationstechnik. Die Erfindung betrifft außerdem foto-
adressierbare Seitengruppenpolymere, in denen sich durch Bestrahlung eine hohe
Doppelbrechung induzieren läßt, so daß sie sich zur Speicherung optisch angebotener
Information oder zur Herstellung passiver oder optisch schaltbarer Komponenten
10 eignen.

Fotoadressierbare Polymere sind bekannt (Polymers as Electrooptical and Photooptical
Active Media, V. P. Shibaev (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1995). Insbesondere
eignen sich für diesen Zweck Seitengruppenpolymere, von denen die Gruppe der
15 Copolymeren sich durch eine sehr breite Variationsmöglichkeit der Eigenschaften
auszeichnet. Ihre besondere Eigenart ist, daß ihre optischen Eigenschaften wie Absorp-
tion, Emission, Reflexion, Doppelbrechung, Streuung lichtinduziert reversibel verän-
dert werden können. Derartige Polymere haben eine spezielle verzweigte Struktur: An
einem linearen Rückgrat sitzen - über als Abstandshalter wirkende Molekülteile
20 verbunden - Seitengruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können.
Beispiele dieser Art sind die Azobenzolgruppen enthaltenden Seitengruppenpoly-
meren gemäß US-PS 5 173 381. Diese Substanzen kennzeichnet die Fähigkeit, beim
Bestrahlen mit polarisiertem Licht eine gerichtete Doppelbrechung auszubilden. Die
eingeschriebenen Doppelbrechungsmuster lassen sich im polarisierten Licht sichtbar
25 machen.

Es ist weiterhin bekannt, daß man in Schichten aus diesen Polymeren an einer beliebigen
Stelle mit polarisiertem Licht eine örtlich begrenzte Doppelbrechung einschreiben kann,
deren Vorzugsachse sich beim Drehen der Polarisationsrichtung mitbewegt (K. Anderle,
30 R. Birenheide, M. Eich, J.H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477 - 483
(1989), J. Stumpe et al., 20. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1991). Diese
Prozesse sind langsam. Zwar kann man in einigen Fällen bereits nach einigen Sekunden
Belichtungszeit den Beginn anisotropen Verhaltens feststellen, aber um den Effekt bis zum

erreichbaren Maximum zu entwickeln, bedarf es in der Regel Minuten bis Stunden. Dabei ist die aufzuwendende Zeit der Größe des Effekts etwa proportional. Es ist eine Besonderheit der optischen Adressierung, daß sich die optische Achse der eingeschriebenen Doppelbrechung senkrecht zu der des einschreibenden polarisierten Lichts einstellt. Auf dieser Eigenschaft beruht die einfache Möglichkeit, eingeschriebene Informationen dadurch optisch zu löschen, daß man die Polarisationsrichtung des einschreibenden Lichts dreht. Schreiben und Löschen verlaufen in diesem Falle gleich schnell; es sind bis auf die Polarisationsrichtung des verwendeten Lichts identische Prozesse. Im Gegensatz dazu steht der Prozeß des thermischen Löschens durch Erwärmung der Schicht über die Glasübergangstemperatur des Polymeren, bei dem alle Informationen auf einmal gelöscht werden.

Bei der Informationsdarstellung, Speicherung und Verarbeitung werden zwei grundsätzlich verschiedene Wege beschritten, die seriell und analog genannt werden. Bei dem analogen Weg werden alle Informationen gleichzeitig erfaßt und gewandelt. Ein typisches Beispiel hierfür bietet die Fotografie mit dem Silberhalogenid-Film als analog aufzeichnendem Medium. Dieser Fall trifft bei der Belichtung einer Schicht aus fotoadressierbaren Polymeren durch eine Mustervorlage mit polarisiertem Licht zu. Da alle Bildpunkte gleichzeitig entwickelt werden, ist bei diesen Prozessen die Einschreib-(Entwicklungs)zeit selten kritisch. Beim seriellen Verfahren dagegen werden die Informationen nacheinander aufgerufen. Bei Objekten mit sehr hoher Informationsdichte, beispielsweise Bildern, müssen unter Umständen sehr große Mengen dieser Bildpunkte nacheinander geschrieben werden, wobei die Entwicklungszeit sich als Summe der Entwicklungszeiten der einzelnen Bildpunkte ergibt. Deswegen kommt es hier ganz besonders auf eine hohe Einschreibgeschwindigkeit unter Erhalt einer ausreichenden Stabilität sowohl des Ausgangszustands der nicht beschriebenen Regionen als auch des Endzustandes der beschriebenen Regionen an. Bei beiden Verfahren ist die genaue Wiedergabe von Abstufungen der Helligkeitsunterschiede (Graustufen) der Vorlage außerordentlich wichtig. Es ist bisher nicht gelungen, das Problem der hohen Einschreibgeschwindigkeiten auf optischem Wege technisch zufriedenstellend zu lösen, weil neben der Informationsübertragungsrate weitere Randbedingungen wesentlich sind. Von ihnen sind vor allem die Stabilität, die Löschbarkeit und die Graustufenfähigkeit zu nennen. Dies hat prinzipielle Ursachen.

- Als generelle Regel gilt, daß nur Systeme, bei denen keine Masse, sondern Felder oder Vektoren verändert werden, auf Steuerungsbefehle extrem schnell reagieren können. Wenn Masse bewegt wird, also bei Umlagerungsprozessen oder chemischen Reaktionen, ist die Reaktion um Größenordnungen langsamer und wird von der Viskosität des Mediums mitbestimmt. So liegt die Schaltzeit der niederviskosen nematischen Drehzellen maximal im Bereich von msec, während ein Seitengruppencopolymer Minuten, häufig viele Stunden, benötigt, um die maximal erzielbare Doppelbrechung zu erreichen.
- Verzichtet man auf die Reversibilität der eingeschriebenen Veränderungen, dann kann man die Energiedichte beliebig wählen und im Grenzfall das Substrat örtlich zerstören. Solche Materialien werden beispielsweise von G. Kämpf in Kirk-Othmer, Encyclo-paedia of Chemical Technology, 4th ed., 14, 277-338 (1995) beschrieben. Dieses in der Literatur in vielen Variationen beschriebene Verfahren hat jedoch einige Nachteile. Der wichtigste ist, daß der Prozeß einen erheblichen Eingriff in das Gefüge des Substrats bedeutet und das gebildete Loch grundsätzlich instabil ist. Ferner hat man immer das Problem des verdampften Materials, das sich irgendwo in der Apparatur oder auf dem Speichermedium ablagert, und schließlich benötigt man sehr hohe Energiedichten der Laser, in der Regel $>10^7 \text{ mJ/m}^2$.
- Da der Erhalt des Substrats zugleich die Bedingung für seine Wiederbeschreibbarkeit ist, kann man die Lichtintensität nicht beliebig steigern; vielmehr muß man unterhalb der Zersetzungsbedingungen bleiben. Es gibt also eine durch die Stabilität des Materials definierte obere Grenze der Energiedichte. Die kleinste Energiemenge, die nötig ist, um eine nachweisbare und stabile Veränderung in der Schicht hervorzurufen, ist von Coles (an einem Polysiloxan) zu $4 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$ (C.B. McArdle in Side Chain Liquid Crystal Polymers, Hrsgb. C.B. McArdle, Verlag Blackie, Glasgow 1989, S. 374) bestimmt worden. Unter der Annahme, daß die Mindestenergie für polymere Substrate in derselben Größenordnung liegt, folgt, wenn man das Substrat schonend behandeln möchte, daß die Seitengruppenpolymeren immer nur langsam beschreibbar sind (weil die Mindestenergie der Zerstörungsenergie bereits sehr nahekommt) und deswegen für eine serielle Speicherung in Echtzeit ungeeignet erscheinen. Dieser prinzipielle Nachteil stand der technischen Verwen-

H

dung bisher entgegen, und es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diesem Mangel abzuhelpfen.

5 Wir haben nun überraschend gefunden, daß man extrem schnell adressierbare Speicher-
medien aus den an sich langsam fotoadressierbaren Polymeren dadurch herstellen kann,
daß man die Substrate großflächig mit einer für das konventionelle Beschreiben geeigneten
Lichtquelle bestrahlt, so daß sich eine optische Anisotropie ausbildet. Optische Anisotropie
bedeutet, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in der Schichtebene richtungs-
abhängig ist. Dies verursacht richtungsabhängige Brechzahlen, die sog. Doppelbrechung.
10 Wenn man die so vorbereiteten Substrate mit entsprechend intensivem Licht kurzzeitig be-
strahlt, wird die Doppelbrechung extrem rasch und dauerhaft variiert, d.h. vermindert oder
ganz gelöscht. Je nach Lichtintensität kann der Grad der restlichen Doppelbrechung einge-
stellt werden.

15 Es gibt also zwei optische Prozesse, die sich in ihrer Wirkung unterscheiden:
In einem generativen ersten Prozeß muß die Schicht zuerst flächig anisotrop doppel-
brechend werden. Die Doppelbrechung (optische Anisotropie) wird üblicherweise als
Differenz Δn der maximalen, richtungsabhängigen Brechzahlen n bei einer bestimmten
Wellenlänge angegeben.

20 Für das Generieren der großflächigen anisotropen Doppelbrechung ist jede
Lichtquelle für polarisiertes Licht geeignet, beispielsweise eine Glühlampe mit einer
nachgeschalteten Polarisatorfolie oder vorzugsweise ein Laser. Der Zeitaufwand
hängt wesentlich nur von der Leistungsdichte der Lichtquelle ab, wobei im Augenblick
25 dafür keine Untergrenze bekannt ist. Die Obergrenze der Leistungsdichte der
Lichtquelle wird von der Zerstörungsschwelle des Materials bestimmt; sie ist
materialabhängig und liegt im Bereich von 10^7 bis 10^8 mW/m². Das Material kann
großflächig strukturlos oder selektiv, beispielsweise über eine Maske, adressiert
werden; jedoch ist die strukturlose Adressierung bevorzugt - insbesondere eine
30 solche, die sich über die gesamte Substratfläche erstreckt. Die für die Zwecke der
Erfindung notwendige optische Anisotropie Δn des ersten Prozesses kann sehr kl in
sein; Voraussetzung ist lediglich, daß sie noch meßbar ist. Vorzugsweise beträgt die

im ersten Prozeß erzeugte Anisotropie Δn mindestens 0,001, insbesondere mindestens 0,005; sie beträgt vorzugsweise maximal 0,95, insbesondere maximal 0,8.

5 Der zweite optische Prozeß betrifft die Verwendung der im ersten optischen Prozeß vorbereiteten Substrate und besteht in der Adressierung des anisotrop doppelbrechend gemachten Materials mit Licht sehr kurzer Dauer. Das einschreibende Licht hat jetzt eine andere Qualität: Es kann polarisiert oder unpolarisiert sein. Bevorzugt ist polarisiertes Licht, dessen Achse der des Substrats parallel liegt. Die Energiedichte soll in der Regel 10^3 bis 10^7 , vorzugsweise 10^5 bis $6 \cdot 10^6$ mJ/m² betragen. „Kurzzeitig“ bedeutet, daß die
10 Lichteinwirkung 10^{-15} bis 10^{-3} , vorzugsweise 10^{-10} bis 10^{-5} sec dauern kann. Entsprechend schnell muß die Lichtquelle sein, so daß Laserlichtquellen bevorzugt sind. Mit dieser Methode sind sequentielle Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 MHz, vorzugsweise 5 bis 50 MHz möglich. Die sequentielle Adressierung bewirkt, daß im Material die Aufnahme des Photons zwar sehr schnell erfolgt, aber danach genügend Zeit für eine Dunkelreaktion
15 zur Verfügung steht.

Die Löschung kann großflächig erfolgen, so daß ein unstrukturiertes Muster entsteht. Bevorzugt sind aber Muster mit Strukturen, die in Richtung ihrer geringsten Ausdehnung einen Durchmesser von 10 nm bis 20 μ m, insbesondere 10 nm bis 1 μ m besitzen.

20 Die eingeschriebene Information ist stabil, d.h. nach dem Abschalten der Lichtquelle erhält man ein lagerfähiges Doppelbrechungsmuster, das mit Hilfe von polarisiertem Licht gelesen werden kann. Die Helligkeitsänderung ist der Wirkung des Lichts proportional. Das Material ist graustufenfähig. Die eingeschriebene Information ist reversibel, d.h. man
25 kann die Information wieder löschen und anschließend neu einschreiben.

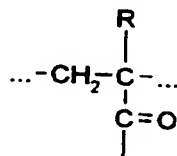
Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von aus fotoadressierbaren Polymeren hergestellten Flächengebilden mit einer optischen Anisotropie Δn von 0,001 bis 0,95 zum Speichern von optisch angebotener Information durch partielles
30 gezieltes Variieren der optischen Anisotropie. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Speichern von Mustern in den erfindungsgemäß zu verwendenden

Flächengebilden durch Bestrahlen mit Licht einer Energiedichte von 10^3 bis 10^7 mJ/m² während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec.

Der Begriff „optisch anisotrop“ im Sinne der Erfindung bedeutet eine Differenz Δn der maximalen, richtungsabhängigen Brechzahlen von mindestens 0.001 bei einer Wellenlänge, die 30 nm kürzerwellig liegt als der Punkt, bei dem die Absorption in der langwelligen Flanke des längstwelligen Absorptionsmaximums noch 1 % beträgt (Absorptionsmaximum = 100 %). Angestrebt werden möglichst hohe Anisotropiewerte, weil sie gute Ergebnisse auch noch bei sehr geringen Schichtdicken zulassen. Bevorzugte Werte von Δn liegen im Bereich von 0.05 bis 0.95, insbesondere von 0.1 bis 0.8.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, in denen durch Vorbehandlung eine optische Anisotropie erzeugt werden kann, die durch Belichten während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec. variiert werden kann.

Für die Herstellung der fotoadressierbaren Substrate sind Polymere geeignet, in die sich eine gerichtete Doppelbrechung einschreiben läßt (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V. P. Shibaev (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1995; Natansohn et al., Chem. Mater. 1993, 403-411). Insbesondere sind dies Seitengruppenpolymere, von denen die Copolymeren bevorzugt sind. Bevorzugte derartige Copolymeren werden beispielsweise in den DE-OS 43 10 368 und 44 34 966 beschrieben. Sie enthalten vorzugsweise eine als Rückgrat wirkende Poly(meth)acrylat-Hauptkette mit wiederkehrenden Einheiten



worin R für Wasserstoff oder Methyl steht, die Punkte die Anknüpfung der weiteren Einheiten der Hauptkette andeuten und die Seitenkette an die Carbonylgruppe angeknüpft ist.

Weiterer Gegenstand sind Polymere mit Seitenketten der nachfolgend beschriebenen Strukturen.

5 Die von der Hauptkette abzweigenden Seitenketten können den Formeln



10 entsprechen, worin

S^1, S^2 unabhängig voneinander die Atome O, S oder den Rest NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

15

T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch -O-,
- NR^1 - oder - $OSiR^1_2O$ - unterbrochen und/oder durch Methyl oder Ethyl
substituiert sein kann,

20 n die Zahlen 2, 3 oder 4,

Q^1, Q^2 einen zweibindigen Rest,

A eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, und

25 M eine polarisierbare aromatische Gruppe mit wenigstens 12 π -Elektronen
bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Polymere, in denen

30 Q^1, Q^2 unabhängig voneinander Z^1, Z^2 oder die Gruppe - Z^1 -X- Z^2 - bedeutet, worin

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander die Gruppen -S-, -SO₂-, -O-, -COO-, -OCO-, -CONR¹-, -NR¹CO-, -NR¹-, -N=N-, -CH=CH-, -N=CH-, -CH=N- oder die Gruppe -(CH₂)_m- mit m = 1 oder 2 und

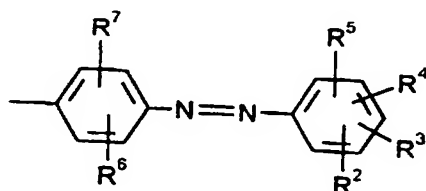
5 X einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ring, für den Fall $Z^1 = -COO-$ oder $-CONR^1$ - eine direkte Bindung oder die Gruppe -(CH=CH)_m-,

wobei m die oben angegebenen Bedeutung hat,

A den Rest eines Mono-Azofarbstoffs, der im Wellenlängenbereich zwischen 650 und 340 nm absorbiert, und

10 M den Rest eines polarisierten und weiter polarisierbaren aromatischen, linear aufgebauten Systems mit wenigstens 12 π-Elektronen bedeuten.

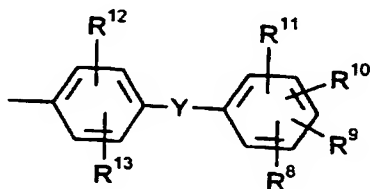
Bevorzugte Reste A entsprechen der Formel



15 worin

20 R² bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyan, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, CF₃, CCl₃, CBr₃, SO₂CF₃, C₁-C₆-Alkyl-sulfonyl, Phenylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder COOR¹ bedeuten.

Bevorzugte Reste M entsprechen der Formel



worin

5 R^8 bis R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyan, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , SO_2CF_3 , C_1 - C_6 -Alkyl-sulfonyl, Phenylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder $COOR^1$ und

10 Y $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-O-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$ oder eine Einfachbindung

bedeuten.

15 Bevorzugt sind amorphe Polymere, also solche, die keine makroskopisch wahrnehmbaren flüssigkristallinen Phasen ausbilden. „Amorph“ bedeutet einen optisch isotropen Zustand. Solche Polymeren streuen weder das sichtbare Licht noch besitzen sie eine Doppelbrechung.

20 Die Verbindungen können auf an sich bekannte Weise durch Copolymerisation von Mesogen- und Farbstoff-haltigen Monomeren, durch polymeranaloge Reaktion oder durch Polykondensation hergestellt werden. Bevorzugt ist die radikalische Copolymerisation der Monomeren, d.h. der Monomeren mit mesogenen Gruppen einerseits und Farbstoff-haltigen Gruppen andererseits in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und
25 Cyclohexanon und/oder Amiden wie Dimethylformamid, in Gegenwart üblicher radikal-liefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril oder Benzoylperoxid bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß. Die Reinigung kann durch Ausfällen bzw.
30 Umfällen der erhaltenen Seitenketten-copolymerisate aus ihren Lösungen, beispielsweise mit Methanol.

Während die Gruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können, in der Regel im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren, besitzen die mesogenen Gruppen bislang bekannt gewordener Seitengruppenpolymerer ein deutlich kurzwelligeres Absorptionsmaximum, vorzugsweise bei Wellenzahlen um 33 000 cm^{-1} ; die erreichbaren Doppelbrechungsänderungen liegen unter 0,1. Die bisher beschriebenen Verfahren zur Speicherung von Information durch Doppelbrechungsänderungen sind regelmäßig als reversibel beschrieben worden, d.h. daß mit einer durch Licht oder Wärme hervorgerufenen Temperaturerhöhung die gespeicherte Information wieder gelöscht werden kann; die Verwendung von Licht kann dabei den Vorteil der lokal begrenzten Löscharkeit bieten, weswegen diese Variante manchmal bevorzugt ist. Die prinzipielle Löscharkeit durch Zuführung von Energie in Form von Wärme beinhaltet natürlich gleichzeitig das Risiko mangelnder Thermostabilität der eingeschriebenen Information; in der Tat ist dies ein Nachteil des bislang bekannten Standes der Technik. Viele Verbindungen dieser Art besitzen also den Nachteil, daß die eingeschriebenen Doppelbrechungen nicht temperaturstabil sind; bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur, wird die Doppelbrechung schwächer und verschwindet schließlich ganz. Vorteilhafte Informationsträger sind also solche, bei denen die Stabilität der eingeschriebenen Information möglichst temperaturunempfindlich ist.

Es wurde gefunden, daß überlegene Seitenkettenpolymere dann entstehen, wenn man die Seitenketten so auswählt, daß ihre Absorptionsmaxima einen definierten Abstand voneinander aufweisen. In diese neuen Polymeren läßt sich mit Licht Information einschreiben, die hoch thermostabil ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Polymere, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200, vorzugsweise mindestens 500, und maximal 10 000, vorzugsweise maximal 9000 cm^{-1} voneinander entfernt sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere tragen an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette davon abzweigende kovalent gebundene Seitengruppen der Formeln



worin

S^1, S^2 unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel oder NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch $-O-$, $-NR^1-$ oder $-OSiR^1_2O-$ unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

n die Zahlen 2, 3 oder 4,

Q^1, Q^2 unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest,

A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann,

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der Reste $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ mindestens 200, vorzugsweise mindestens 500 und maximal 10 000, vorzugsweise maximal 9000 cm^{-1} voneinander entfernt sind.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Erkenntnis, daß die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeren umso besser sind, je ähnlicher die endständigen Gruppen $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ einander werden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf ihre elektronische Konfiguration. Die Übereinstimmung der Orbitalsymmetrie der beiden Gruppen soll groß, aber nicht 100 % sein. Durch die Anregung der längerwellig ab-

sorbierenden Gruppe in den ersten angeregten elektronischen (1S_0)-Zustand werden die Orbitalsymmetrien der Gruppen A und P näherungsweise antisymmetrisch.

Die Funktion der Reste T^1 und T^2 besteht in der Gewährleistung eines bestimmten Abstandes der Seitengruppenenden von der als Rückgrat wirkenden Kette. Sie werden deshalb auch „Spacer“ genannt.

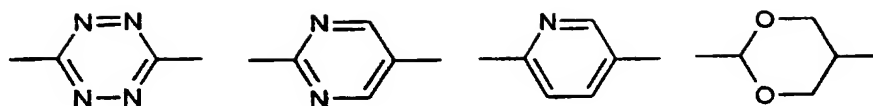
Die Reste Q^1 und Q^2 verbinden die Endgruppen A bzw. P mit den Spacern T^1 bzw. T^2 , die ihrerseits über das Verbindungsglied S^1 bzw. S^2 die Verbindung zur Hauptkette herstellen. Das besondere der Gruppen Q^1 und Q^2 ist ihr Einfluß sowohl auf A und P einerseits als auch auf T^1 und T^2 andererseits. Den Resten Q^1 und Q^2 kommt deshalb ganz besondere Bedeutung zu: So kann eine Ähnlichkeit der Konfiguration, gepaart mit einer relativ ähnlichen Lage der Absorptionsmaxima von $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ beispielsweise dadurch erreicht werden, daß identische Reste A und P durch unterschiedliche Reste Q^1 und Q^2 unterschiedlich stark polarisiert werden.

Bevorzugte Reste Q^1 und Q^2 umfassen unabhängig voneinander die Gruppen $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $(CH_2)_m$ mit $m = 1$ oder 2 , einen zweibindigen 6-Ring mit gegebenenfalls 1 bis 2 N-Atomen (wobei dann die Anknüpfung an die Reste T^1 und A bzw. T^2 und P über diese N-Atome erfolgt) und die Gruppe Z^1-X-Z^2 , worin

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander die Gruppen $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$ oder die Gruppe $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ oder 2 und

X den Naphthalinrest, einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ring, die Gruppe $-(CH=CH)_m-$ mit $m = 1$ oder 2 oder eine direkte Bindung bedeuten.

Besonders bevorzugte Reste X umfassen 2,6-Naphthylen und 1,4-Phenylen und heterocyclische Reste der Strukturen



Steht X für ein 5-gliedriges Ringsystem, so kann dies carbocyclisch oder - bevorzugt - heteroaromatisch sein und bis zu 3 Heteroatome, vorzugsweise aus der Reihe S, N, O, enthalten. Geeignete Vertreter sind beispielsweise Thiophen, Thiazol, Oxazol, Triazol, Oxadiazol und Thiadiazol. Heterocyclen mit 2 Heteroatomen sind besonders bevorzugt.

Wenn X für die Gruppe $-(CH=CH)_m-$ steht, hat m vorzugsweise den Wert 1.

Steht X für eine direkte Bindung, gelangt man beispielsweise zu Oxalsäure- oder Harnstoffderivaten oder zu Carbamaten (Z ausgewählt aus Z^1 und Z^2).

Die bevorzugten Bedeutungen von Z^1-X-Z^2 sind Benzoesäureamid- und Benzoesäureesterreste des Typs $-O-C_6H_4-COO-$, $-O-C_6H_4-CO-NR^1-$, $-NR^1-C_6H_4-COO-$, $-NR^1-C_6H_4-CO-NR^1-$ sowie Fumarsäureester- und -amidreste des Typs $-OCO-CH=CH-OCO-$ und $-NR^1-CO-CH=CH-CO-NR^1-$.

Besonders bevorzugt stehen Q^1 für die Gruppen $-Z^1-C_6H_4-N=N-$ und Q^2 für die Gruppe $-Z^1-C_6H_4-CO-NH-$.

Die Gruppen $-Q^1-A$ sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 15 000 bis 28 000 cm^{-1} und die Gruppen $-Q^2-P$ sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 16 000 bis 29 000 cm^{-1} besitzen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden A und P sowie Q^1 und Q^2 so definiert, daß die längerwellig absorbierende Einheit $-Q^1-A$, die kürzerwellig absorbierende Einheit $-Q^2-P$ genannt wird.

Bevorzugte Reste A und P umfassen ein- und mehrkernige Reste, wie z.B. Zimtsäure-, Biphenyl-, Stilben- und Azofarbstoffreste, Benzoesäureanilide oder Analoga heterocyclischer Art, vorzugsweise Monoazofarbstoffreste.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



5 worin

G einen einbindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest und

E einen zweibindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten.

10

Für E geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxycarbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

20

Für E geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxycarbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

25

30

Für G geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₆-C₁₀-Aryl-carbonylamino, Pyridylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, C₆-C₁₂-Arylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

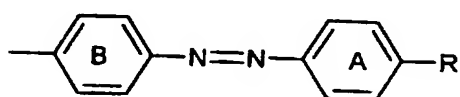
Für G geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Sofern die Reste E oder G mehrfach substituiert sind, richtet sich die Anzahl der Substituenten jeweils nach der Anzahl der möglichen Substitutionspositionen, der Möglichkeit des Einbaus der Substituenten und den Eigenschaften der substituierten Systeme. Die Aryl- und Acylreste können gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Amino substituiert sein.

Besonders bevorzugte Reste -E-N=N-G enthalten entweder einen aromatischen Rest und einen heterocyclischen Rest (d.h. entweder E oder G sind aromatisch, der andere

Rest heterocyclisch) oder zwei aromatische Reste (d.h. sowohl E als auch G sind aromatisch).

Die bevorzugten Reste -E-N=N-G sind Azobenzolreste der Formel

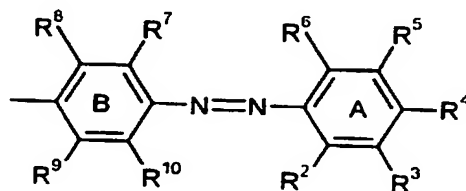


(IV)

worin

- 10 R für Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino steht und die Ringe A und B zusätzlich substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



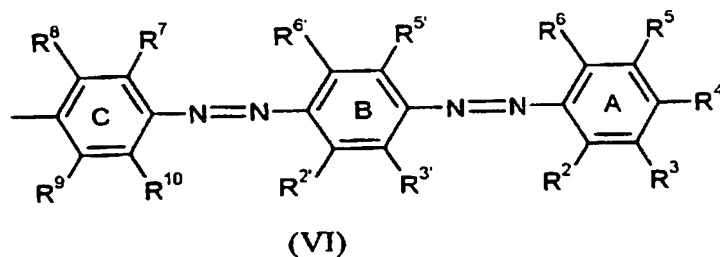
(V)

worin

- 20 R² bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy, SO₂CH₃, SO₂CF₃, SO₂NH₂, N(CH₃)₂, vorzugsweise Nitro, Cyano oder p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido stehen mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste ungleich Wasserstoff ist, und
- 25 R⁷ bis R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Bei Mehrfachsubstitution des Rings A sind die 2,4- und 3,4-Positionen bevorzugt.

Andere bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



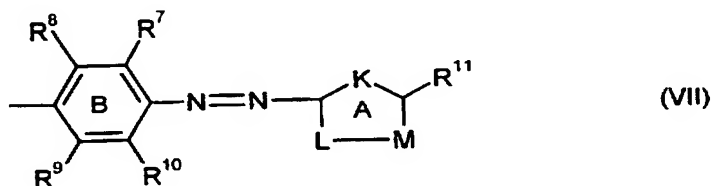
5 worin

R^2 bis R^6 und R^7 bis R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

$R^{2'}$ bis $R^{6'}$ die Bedeutungen von R^2 bis R^6 - aber unabhängig von diesen - besitzen.

10

Andere bevorzugte Reste A bzw. P entsprechen der Formel



15 worin

K, L, M unabhängig voneinander die Atome N, S, O oder gegebenenfalls $-CH_2-$ oder $-CH=$ bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eines der Glieder K, L, M ein Heteroatom ist und der Ring A gesättigt ist oder 1 oder 2 Doppelbindungen enthält, und

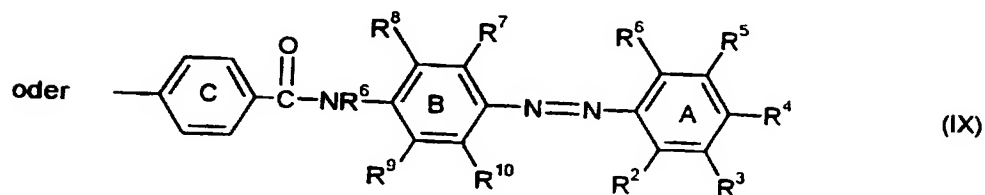
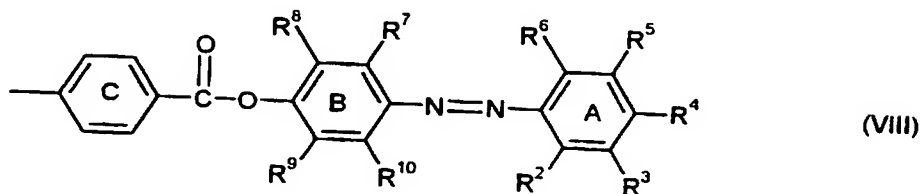
20

R^7 bis R^{11} unabhängig voneinander die oben für R^7 bis R^{10} angegebenen Bedeutungen besitzen.

25

Der Ring A steht vorzugsweise für einen Thiophen-, Thiazol-, Oxazol-, Triazol-, Oxadiazol- oder Thiadiazolrest.

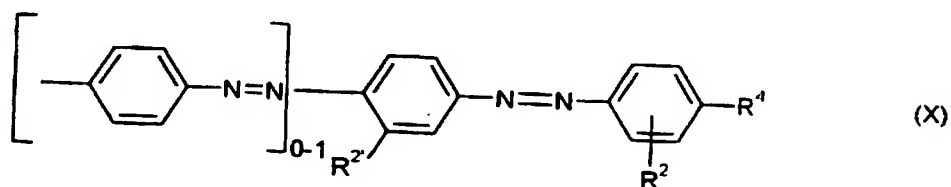
Bevorzugte Reste -Q¹-A und -Q²-P entsprechen den Formeln



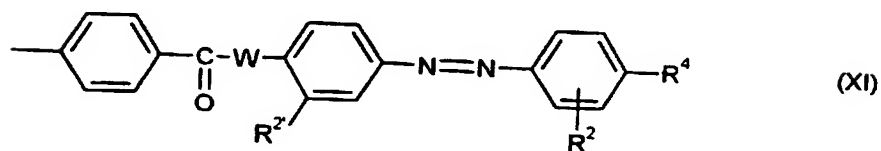
worin

10 R¹ bis R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Bevorzugte Gruppen A und P entsprechen den Formeln



und



worin

R² Wasserstoff oder Cyano,

R^{2'} Wasserstoff oder Methyl,

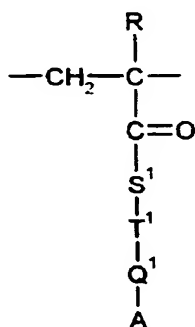
5 W Sauerstoff oder NR¹ und

R⁴ Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino bedeuten.

10 Den obigen Formeln gemeinsam ist, daß Substitutionen in 4-, 2,4- und 3,4-Position des Ringes A besonders bevorzugt sind.

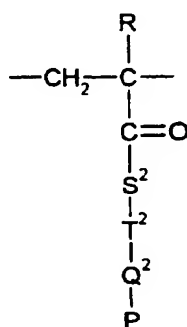
Für diese bevorzugten Gruppen A und P bevorzugte Gruppen -S¹-T¹-Q¹- bzw. -S²-T²-Q²- entsprechen den Formeln -OCH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂OCH₂CH₂O- und
15 -OCH₂CH₂-NR¹-.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten allein wiederkehrende Einheiten mit den Seitengruppen I und II, und zwar vorzugsweise solche der Formeln



(XII)

und

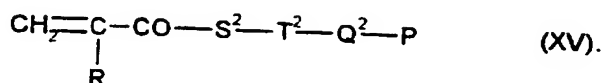
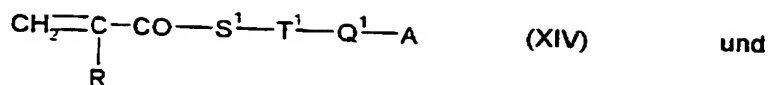


(XIII)

mit R = H oder - vorzugsweise - Methyl.

25 Die entsprechenden bevorzugten Monomeren zur Einführung der Seitengruppen I und II entsprechen also den Formeln

20



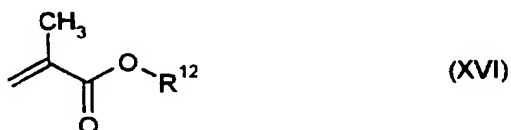
- 5 Die Seitengruppen (I) und (II) sind also vorzugsweise an (Meth-)Acryloylgruppen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-$ mit $\text{R} = \text{Wasserstoff}$ oder Methyl angebunden.

Vorzugsweise wird die Hauptkette der Seitengruppenpolymeren von Monomeren, die die Seitengruppen (I) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (II) tragen und
 10 gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet, wobei insbesondere der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (I) aufweisen, 10 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 70 Mol-%, der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (II) aufweisen, 5 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 80 Mol-%, und der Anteil der weiteren Monomeren 0 bis 50 Mol-% betragen, jeweils bezogen auf die Summe sämtlicher eingebauter
 15 Monomereinheiten.

Als „weitere“ wiederkehrende Einheiten kommen alle Bausteine in Betracht, die sich chemisch in das Seitengruppenpolymer einbauen lassen. Sie dienen im wesentlichen lediglich dazu, die Konzentration der Seitengruppen I und II im Polymer zu verringern
 20 und bewirken also quasi einen „Verdünnungs“effekt. Im Falle von Poly(meth)acrylaten umfassen die „weiteren“ Monomeren ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere, die bevorzugt α -substituierte Vinylgruppen oder β -substituierte Allylgruppen tragen, bevorzugt Styrol; aber auch beispielsweise kernchlorierte und -alkylierte bzw. -alkenylierte Styrole, wobei die Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoff-
 25 atome und die Alkenylgruppen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten können, wie z.B. Vinyltoluol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrole, Chlorstyrole; Vinyl-ester von Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Vinylacetat; Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinylcyclohexan, Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder ihre Ester (vorzugsweise Vinyl-, Allyl- und Methallylester) mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
 30 atomen in der Alkoholkomponente, ihre Amide und Nitrile, Maleinsäureanhydrid,

5 -halb- und -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, -halb- und -diamide und cyclische Imide wie N-Methylmaleinimid oder N-Cyclohexylmaleinimid; Allylverbindungen wie Allylbenzol und Allylester, wie Allylacetat, Phthalsäurediallylester, Isophthalsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Allylcarbo-

Bevorzugte „weitere“ Monomere entsprechen der Formel



10

worin

R¹² für einen gegebenenfalls verzweigten C₁-C₆-Alkylrest oder einen wenigstens einen weiteren Acrylrest enthaltenden Rest steht.

15

Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (I) fällt, oder mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (II) fällt, oder mehrere Seitengruppen sowohl der Definition von (I) als auch von (II) enthalten.

20

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406 bis 410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

25

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen im allgemeinen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 3 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 1 500 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

Die Strukturelemente mit hoher Formanisotropie und hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit sind die Voraussetzung für hohe Werte der optischen Anisotropie. Durch die Struktur der Polymeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (I) und (II) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der Seitengruppen bewirkt wird.

In die optisch isotropen, amorphen erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induzieren. Die gemessenen Werte der Doppelbrechungsänderung Δn liegen zwischen 0,05 und 0,8.

Als Licht wird vorzugsweise linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der Seitengruppen liegt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen Δn von über 0,15, vorzugsweise über 0,2, insbesondere über 0,4 eingeschrieben werden können. Die Bestimmung des Wertes Δn soll dabei, wie nachfolgend beschrieben, erfolgen:

Zunächst bestimmt man an den beiden Homopolymerisaten jeweils das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ bzw. $\lambda_{\max 2}$. Durch Bestrahlen eines Films des zu testenden Copolymerisats mit linear polarisiertem Licht einer Wellenlänge von $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2$ erzeugt man eine Doppelbrechungsänderung. Dazu werden die Proben in Richtung der Flächennormalen mit polarisiertem Licht bestrahlt. Die Leistung der Lichtquelle soll 1 000 mW/cm² betragen; für den Fall, daß das Copolymerisat unter diesen Bedingungen zerstört wird, setzt man die Leistung der Lichtquelle in 100 mW-Stufen solange herab, bis das Copolymerisat durch die Bestrahlung nicht mehr zerstört wird. Die Bestrahlung wird fortgeführt, bis sich die Doppelbrechung nicht mehr ändert. Die

Messung der erzeugten Doppelbrechungsänderung erfolgt mit einer Auslesewellenlänge von $[(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2] + 350 \pm 50 [\text{nm}]$. Die Polarisation des Meßlichts soll einen Winkel von 45° , relativ zur Polarisationsrichtung des einschreibenden Lichts, bilden.

5

Die Herstellung der Seitengruppenmonomeren und ihre Polymerisation können nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden; vgl. beispielsweise Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297, DE-OS 28 31 909 und 38 08 430. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden im allgemeinen durch radikalische Copolymerisation der Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton oder Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azobis(isobutyronitril) oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C , vorzugsweise bei 40 bis 70°C , möglichst unter Wasser- und Luftausschluß hergestellt. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Methanol erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen, z.B. mit Chloroform/Methanol gereinigt werden.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der Seitengruppenpolymeren durch Copolymerisation der entsprechenden Monomeren.

25

Die Polymeren werden in Schichten verarbeitet, deren Dicke 0,1 bis $500 \mu\text{m}$, bevorzugt 1 bis $30 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt 2 bis $10 \mu\text{m}$ beträgt. Sie lassen sich aus Lösung gießen, rakeln, tauchen, spincoaten. Sie können selbsttragende Filme bilden. Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

30

Die Herstellung isotroper Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder
5 Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragende Filme durch Gießen oder Extrudieren herstellen. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von $> 100 \text{ K/min}$, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Filme (sowohl selbsttragende als auch solche in Form von Beschichtungen) aus den beschriebenen Polymeren sowie mit diesen Filmen beschichtete Träger.

15

Die erfindungsgemäßen Seitengruppenpolymeren sind im glasartigen Zustand der Polymeren optisch isotrop, amorph, transparent und nicht-lichtstreuend und können selbsttragende Filme bilden.

20

Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien, beispielsweise Glas oder Kunststofffolien, aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Füllen von vorgefertigten Zellen, Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

25

Die Polymeren lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optische Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Einschreibelichts begrenzt. Sie
30 erlaubt eine Pixelgröße von $0,45$ bis $3\,000 \mu\text{m}$, bevorzugt ist eine Pixelgröße von $0,5$ bis $30 \mu\text{m}$.

Diese Eigenschaft macht die Polymeren zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einem Referenzstrahl erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier monochromatischer kohärenter Lichtquellen mit konstanter Phasenbeziehung speichern. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium läßt sich eine höhere Speicherdichte als bei einem rein binären System erzeugen. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und orts aufgelöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von 45° zur Polarisationssebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationssebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkungswinkels des Leselichts.

Die Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv sein oder aktiv schaltbar sein können, insbesondere für holografische Optiken. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur elektrischen Modulierung der Intensität und/oder des Polarisationszustandes von Licht genutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polymerfilm durch holografische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind.

Die Schichten lassen sich zur seriellen Aufzeichnung von lichtübertragenden Daten jeder Art verwenden, insbesondere von Bildern im medizinischen Bereich.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der optisch anisotropen Substrate in der Informationstechnik, insbesondere als Bauelemente zum Speichern und zur Verarbeitung von Informationen, vorzugsweise von Bildern, und als holographisches Aufzeichnungsmaterial.

5

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich - falls nicht anders angegeben - jeweils auf das Gewicht.

10

2+

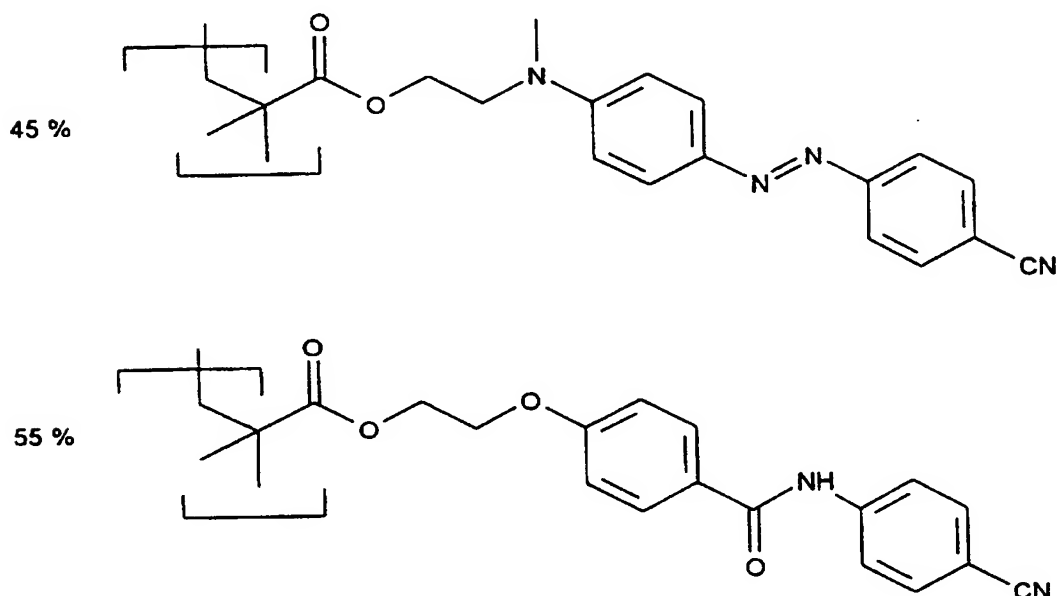
Beispiele**Beispiel 1**

5

1.1 Vorbelichtung

Glasplättchen mit den Abmessungen 2x2cm wurden mit einer Lösung des Polymers mit wiederkehrenden Einheiten folgender Formeln durch Spincoaten beschichtet:

10



- 15 Um eine möglichst homogene Vorbelichtung zu erreichen, wurden diese an einem handelsüblichen Leuchtkasten (Planilux, Typ LJ-S, Lichtquelle: 2 Leuchtstoffröhren (Leistung: je 15 Watt) mit nachgeschaltetem Folienpolarisator) vorbelichtet (Abstand: 2 cm) und danach die Transmissionwerte zwischen gekreuzten Polarisatoren bestimmt. Man erhielt nach 1 Stunde Vorbelichtung 7.6 %, nach 2 Stunden 13.7 % Transmission.

20

1.2. Einschreib- und Meßaufbau.

Zur Messung der eingeschriebenen Doppelbrechung dient ein Aufbau bestehend aus einem linear polarisierten He-Ne-Laser mit nachfolgender Aufweitoptik, Probenhalter, drehbarem Polarisationsfilter sowie einer Ulbricht-Kugel mit angeschlossenem Photozellen-Powermeter. Die eingeschriebenen Proben werden bezüglich der Polarisationsrichtung des He-Ne-Lasers so ausgerichtet, daß der Winkel zur Polarisationsrichtung des einschreibenden Lasers 45° beträgt. Die Durchlaßrichtung des Polarisationsfilters liegt senkrecht zur Richtung des probenden He-Ne-Lasers. In dieser Konfiguration wird die transmittierte Laserleistung als Funktion der Einschreibleistung auf dem entsprechenden Probenfeld ermittelt. Zur Normierung dient eine zusätzliche Messung der Durchlaßleistung an einer nichtbeschriebenen Probenstelle bei „offener“ Stellung des Polarisationsfilters.

1.3 Einschreiben

Eingeschrieben werden ebene Flächen (Flatfields) mit dem vorstehend beschriebenen Rekorderaufbau. Die Polarisationsrichtung des Einschreiblasers lag dabei senkrecht zur Durchlaßrichtung des zum Vorbelichten verwendeten Folienpolarisators. Die Daten des Einschreibaufbaus sind:

Laserquelle: Ar-Ionenlaser, linear polarisiert,

Single Line-Betrieb, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$

Laserleistung in der Bildebene max 280 mW

Laserspotgröße 7-8 μm

Pixelgröße (Zeilenabstand) 5.4 μm

Scanlänge 7.41 mm

Scanhöhe 5.82 mm

Scangeschwindigkeit (in Zeilenrichtung) 0.6 bis 23.8 m/sec

Die Belichtungsenergie in der Bildebene wird sowohl durch die Laserleistung in der Bildebene als auch durch die Scangeschwindigkeit bestimmt.

Man erhält folgende Änderung der Transmission mit der Energie des einschreibenden Lichts (Scangeschwindigkeit 23.8 m/sec; T = Probentransmission in %; E = Einschreibenergie in [10^6 mJ/m²]) (s. Fig. 1).

5 Aus den Meßdaten lassen sich folgende Kenndaten ableiten:

Totaler Dichtehub im Einschreibebereich	$\delta D = 0,9$
Gradation im "linearen" Kurventeil	$g = 1,9$
Energiedichte zur Erzielung von δD	$E = 1,3 \times 10^6$ mJ/m ²

10

Die eingeschriebenen Informationen sind beim Lagern bei Raumtemperatur stabil.

Beispiele 2-20

15 Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymeren ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

In den Tabellen 1, 2, 3 und 4 bedeuten:

20

R	den Substituenten entsprechend der Formeln 2, 3, 4 oder 5,
λ	die Wellenlänge maximaler Absorption,
Δn	die in einem ersten Prozeß eingebrachte Doppelbrechungsänderung,
x	den Gehalt der Antennenkomponente im Copolymeren,
25 E	die Energie zum Einschreiben und
ϵ	die optische Dichte bei der Einschreibwellenlänge von 514 nm.

Wiederkehrende Einheiten:

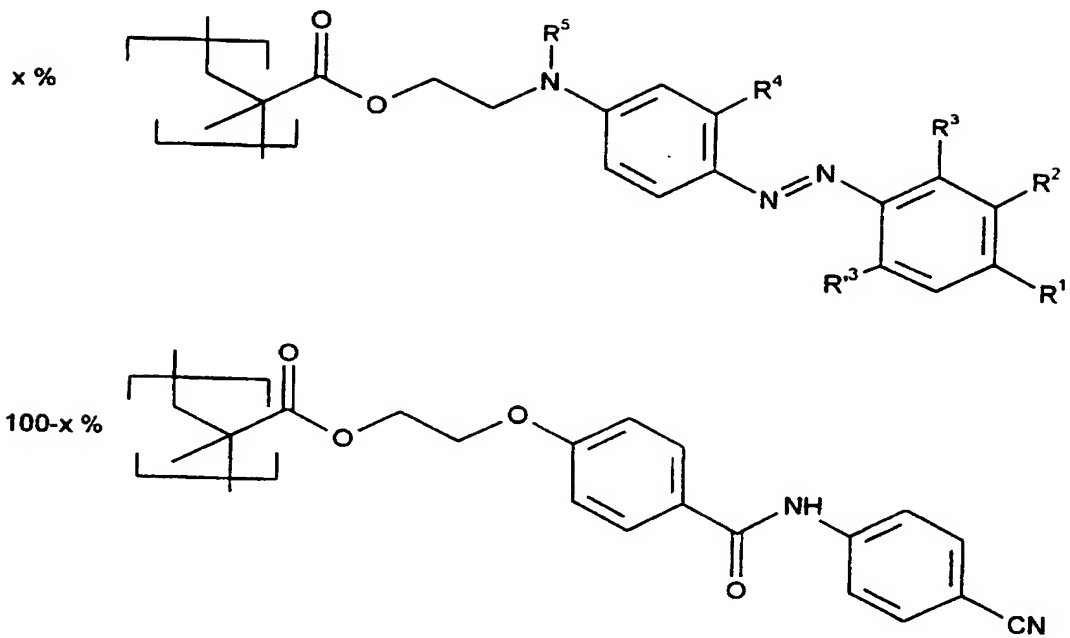


Tabelle 1

	R ¹	R ²	R ³	R ^{3'}	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	N	Tg	E	ϵ
2	CN	CN	H	H	CH ₃	Et	490	0.043	50	142	1.3	3.36
3	CN	H	H	H	H	Me	472	0.029	45	141	1.6	3.19
4	CN	H	CN	H	H	Me	490	0.077	50	144	1.8	2.5
5	NO ₂	H	Cl	H	H	Me	490	0.057	49	129	1.9	1.8
6	NO ₂	H	H	H	H	Et	484	0.060	48.5	124	2	1.76
7	NO ₂	H	H	H	H	Me	469	0.116	44	136	2.1	3
8	NO ₂	H	H	H	H	Et	502	0.022	50	131	2.3	3.4
9	CH ₃	H	CN	CN	H	Me	483	0.029	51	130	2.4	3.38
10	CN	H	H	H	H	Me	436	0.074	58	138	2.7	2.13
11	CN	H	H	H	CH ₃	Et	488	0.03	50	134	2.8	3.43
12	OCH ₃	H	H	H	H	Me	403	0.048	75	118	3.6	0.24
13	Cl	H	H	H	H	Me	412	0.042	60	99	3.7	0.52
14	CN	H	H	H	H	Me	452	0.057	75	133	4.1	1.75
15	Br	H	H	H	H	Me	416	0.016	52	137	4.2	1.51
16	CH ₃	H	H	H	H	Me	408	0.05	40	133	4.3	0.57
17	OCH ₃	H	Cl	H	H	Me	414	0.032	50	133	4.3	0.3
18	OCH ₃	H	H	H	H	Me	407	0.079	45	128	4.5	0.2
19	OCH ₃	H	H	H	H	Me	406	0.041	60	123	4.5	0.24
20	OCH ₃	H	H	H	H	Me	410	0.028	28	132	5.7	0.19

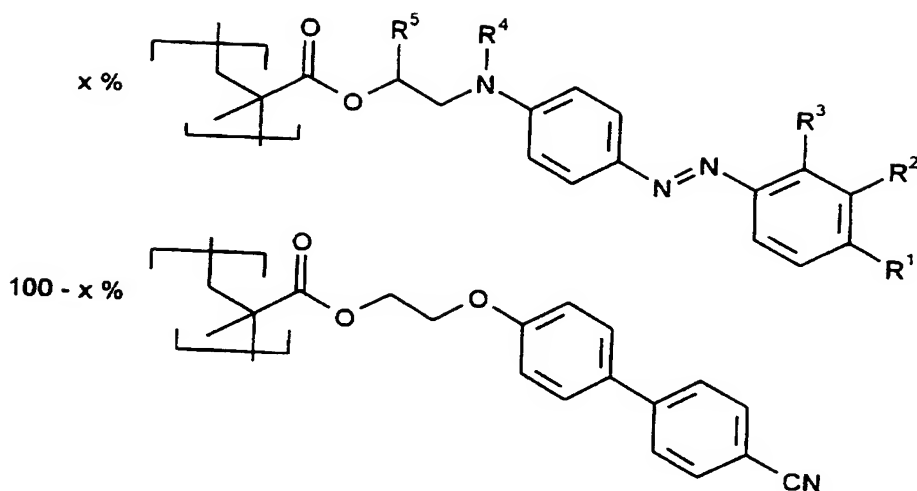
5 **Beispiele 21 - 30**

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymeren ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

32

**Tabelle 2**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	x	E	ϵ
21	CN	H	H	Me	H	439	0,027	60	1,2	-
22	CN	H	CN	Me	H	502	0,038	40	1,4	3,34
23	CN	CN	H	Me	H	482	0,032	40	2,3	2,24
24	CN	H	H	Et	Me	446	0,023	40	2,3	1,7
25	CF ₃	H	H	Me	H	420	0,041	40	2,4	0,6
26	SO ₂ CF ₃	H	H	Me	H	460	0,096	40	2,5	1,91
27	OCH ₃	H	H	Me	H	407	0,034	40	3,4	0,2
28	CN	H	H	Me	H	450	0,029	40	4,5	-
29	CN	H	H	Me	H	450	0,024	40	4,8	-
30	OCH ₃	H	H	Me	H	412	0,014	60	6,6	0,18

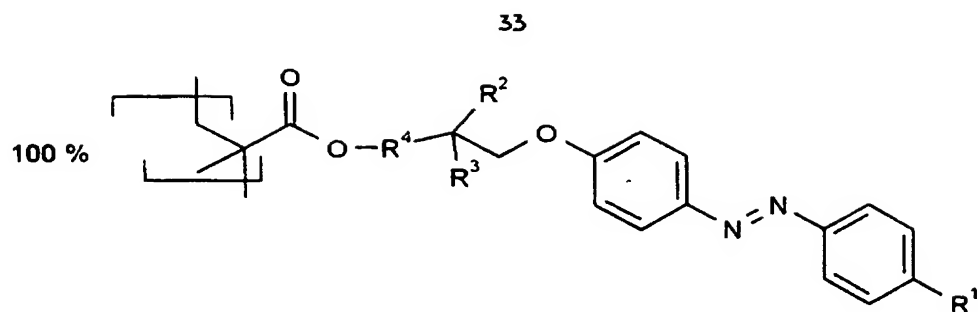
5

Beispiele 31 und 32

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymers ein Homopolymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

**Tabelle 3**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ	n	x	E	ϵ
31	CN	Me	H	-	365	0.055	100	3.5	0.2
32	CN	Me	Me	CH ₂	365	0.042	100	3.8	0.2

5

Beispiele 33 - 36

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymers ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

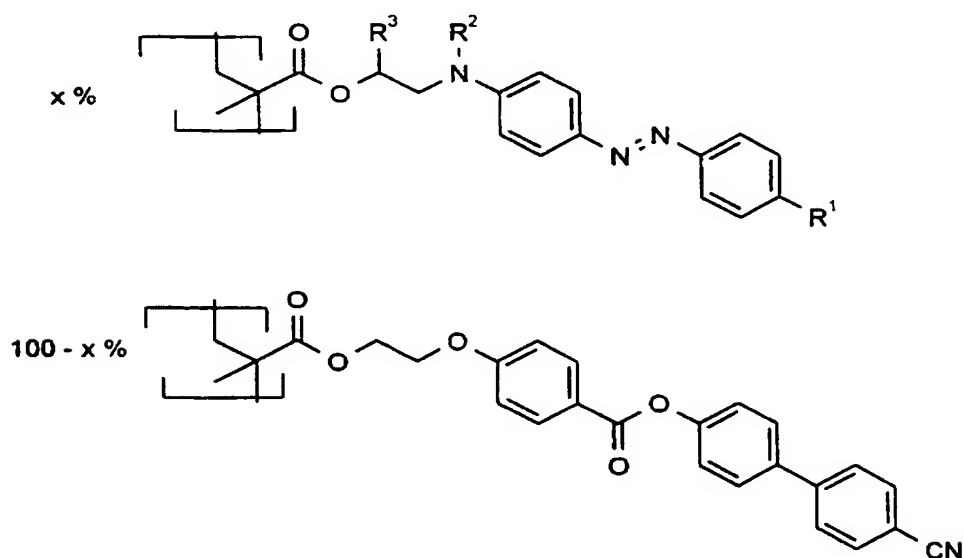


Tabelle 4

	R ¹	R ²	R ³	λ	Δn	α	E	ϵ
33	CN	Et	Mc	443	0,042	60	1,6	1,1
34	CN	Et	Mc	444	0,039	50	1,8	1,1
35	CN	Et	Mc	446	0,067	40	2,2	0,79
36	CF ₃	Mc	H	420	0,032	60	2,2	0,4
37	CF ₃	Mc	H	420	0,022	70	3,3	0,4

Beispiel 38

5

Eine Probe, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wird folgendem Testzyklus unterworfen:

- 10 38.1 Vorbelichten der Probe am Leuchtkasten mit nachgeschalteter Polarisationsfolie (Belichtungszeit : 1 Stunde)
- 38.2 Einschreiben mit dem Rekorderaufbau bei verschiedenen Laserleistungen mit Polarisation des Schreiblasers senkrecht zur Polarisation der Vorbelichtung
- 15 38.3 Erneute Belichtung der eingeschriebenen Probe am Leuchtkasten mit nachgeschalteter Polarisationsfolie, wobei die Durchlaßrichtung des Polarisators die gleiche ist, wie bei der ersten Vorbelichtung (Belichtungszeit: 7-8 Stunden)
- 38.4 Einschreiben mit dem Rekorder-Aufbau unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben.

20 Transmission der Probe nach erneuter Vorbelichtung (s. Fig. 2)

Abb. 2: Probentransmission T in [%] nach erneuter Vorbelichtung in Abhängigkeit von E [10⁶ mJ/m²]:

25 Transmission an Stellen, an denen keine thermischen Strukturen eingeschrieben wurden: gefüllte Vierecke

Transmission an Stellen, an denen beim Einschreibprozeß thermische Strukturen erzeugt wurden: offene Vierecke

Abb. 3: Transmission der Probe nach erneutem Einschreiben in [%] in Abhängigkeit von E
5 [10⁶ mJ/m²]

unmittelbar nach dem Einschreiben: offene Vierecke

Ausgangssituation nach der „Löschbelichtung“: gefüllte Vierecke (s. Fig. 3)

Fazit:

10 Die eingeschriebenen Muster sind durch erneute Vorbelichtung an den Stellen, an denen keine thermischen Strukturen erzeugt wurden, vollständig lösbar. Thermisch eingeschriebene Strukturen bleiben jedoch nach der Löschbelichtung erhalten und verringern durch Streuung die Proben-Transmission an den entsprechenden Stellen.

15 Bei erneutem Schreiben ist das Verhalten der Probe äquivalent zum ursprünglichen Einschreibtest, was durch folgende Abbildung 4 verdeutlicht wird (s. Fig. 4).

Abb. 4: Normierte Proben-Transmission T [%] in Abhängigkeit von der Einschreib-energie
20 E in [10⁶ mJ/m²]

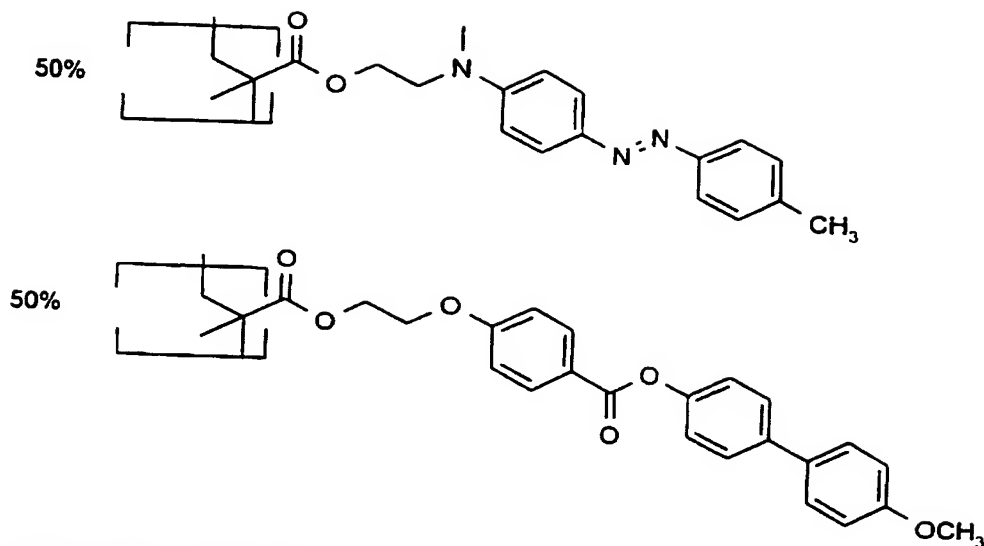
Nach dem ersten Einschreiben: gefüllte Vierecke

Nach dem zweiten Einschreiben: offene Vierecke

25 **Beispiel 39**

Zwei Proben, hergestellt wie in Beispiel 1, aber aus einem Polymer mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln

36



werden wie in Beispiel 1 beschrieben vorbelichtet, und zwar eine Probe bis zu einer Transmission von 49 %, die andere bis zu 61 %. Man verfährt weiter wie in Beispiel 1 beschrieben und erhält die in der folgenden Abbildung 5 dargestellte Abnahme der Transmission in [%] mit zunehmender Einschreibenergie E in [10^6 mJ/m^2] (s. Fig. 5).

Meßwerte aus Einschreibtest „49 %-Transmission“: gefüllte Vierecke
 Meßwerte aus Einschreibtest „61 % Transmission“: offene Vierecke

Beispiel 40 Herstellung der Polymerisate**1.1 Herstellung der Monomeren****5 1.1.1 aus Methacrylchlorid**

100 g N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin werden in 100 ml Chloroform gelöst. Man gibt bei 40°C unter Rühren tropfenweise 182,6 g Triethylamin und 137,2 g Methacrylchlorid langsam hinzu und rührt bei 40°C über Nacht.
10 Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 500 ml Chloroform und schüttelt 5 mal mit je 200 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kupfer(I)chlorid versetzt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Der Methacrylester des Hydroxyethylanilins geht bei 127-130°C/55 mbar als
15 wasserklare Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 49,5 g.

1.1.2 aus Methacrylsäure

In eine Lösung aus 100 ml N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, 265 ml Methacrylsäure und 26,5 g Hydrochinon in 398 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur unter Rühren 50 ml konz. Schwefelsäure getropft. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgeheizt und das Reaktionswasser azeotrop entfernt.
20 Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter wäßriger Sodalösung ein pH von 7 bis 8 eingestellt, und das Produkt wird aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Ether extrahiert. Man verfährt wie oben angegeben weiter
25 und erhält eine Ausbeute von 56 g.

1.1.3 Monomer mit der Endgruppe -A

30 7,15 g 2,4-Dicyanoanilin werden bei 0 bis 5°C in einer Lösung aus 100 ml Eisessig, 20 ml Phosphorsäure und 7,5 ml Schwefelsäure mit 24 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 1 h nachgerührt. Man gibt die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 15,3 g N-Methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-

5 anilin und 1,5 g Harnstoff in 60 ml Eisessig, wobei die Temperatur auf 10°C gehalten wird. Nach kurzem Nachrühren wird die Reaktionsmischung mit Soda auf einen pH-Wert von 3 gestellt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14,4 g eines roten Feststoffs, der ohne weitere Reinigung weiter verwendet wird.

1.1.4 Monomer mit der Endgruppe -P

10 Zu einer Lösung von 33 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 100 ml Dioxan werden 27,6 g 4-Amino-2',4'-dicyano-azobenzol in 500 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 2 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 15 30,4 g an orangeroten Kristallen mit einem Fp. von 215- 217°C.

1.2 Herstellung des Copolymerisats

20 2,7 g Monomer 1.1.3 und 5,19 g Monomer 1.1.4 werden in 75 ml DMF unter Argon als Schutzgas mit 0,39 g Azobis(isobutyronitril) als Polymerisations-initiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Nach 24 h wird filtriert, das DMF abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzter Monomerer mit Methanol ausgekocht und bei 120°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 7,18 g eines amorphen Copolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur von 144°C, dessen optische Eigenschaften in 25 Beispiel 42.5 angegeben sind.

Zur Herstellung weiterer Copolymerisate verfährt man analog.

Beispiel 41 Variation des Abstands der Absorptionsmaxima

30 Herstellung der Meßproben: 2 x 2 cm große Glasplättchen der Dicke 1.1 mm werden in einem Spincoater (Bauart Süss RC 5) placiert und mit 0,2 ml einer Lösung von 150 g der nachfolgend angegebenen Polymerisate in 1 l absolutem Tetrahydrofuran bei 2000 U/min in 10 sec beschichtet. Die Schicht ist 0,9 µm dick. transparent und

amorph. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Fläche bei Tageslicht gleichmäßig dunkel. Anzeichen für polarisierende Bereiche werden nicht beobachtet.

5 Die Meßplättchen werden mit einem Ar-Ionen Laser mit einer Leistung von 250 mW/cm² bei einer Wellenlänge von 514 nm belichtet, wobei sich eine Doppelbrechung aufbaut. Die maximal erreichbare Doppelbrechung Δn in der Polymerschicht wird in zwei Schritten bestimmt:

10 Zuerst wird der maximale induzierbare Gangunterschied $\Delta\lambda$, der zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Aufhellung erzeugt, durch eine Messung mit einem Ehringhaus-Kompensator bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die Kompensation der Aufhellung. Dies geschieht durch Drehung eines in den Strahlengang gebrachten Quarzkristalls, der die optische Weglänge und damit den Gangunterschied ändert. Man ermittelt nun den Gangunterschied, bei dem die Aufhellung vollständig kompensiert wird. Die Messung muß mit Licht einer Wellenlänge vorgenommen werden, die 15 außerhalb des Absorptionsbereichs der Verbindungen liegt, um Resonanzeffekte zu vermeiden. In der Regel genügt ein He-Ne-Laser der Emissionswellenlänge 633 nm, bei langwelligen Absorptionen wird mit Licht eines Diodenlasers der Wellenlänge 820 nm gemessen. Die verwendete Auslesewellenlänge ist in den folgenden Tabellen 20 unter der Spaltenüberschrift „ λ “ angegeben.

In einem zweiten Schritt wird die Schichtdicke des Polymers mit einem mechanisch wirkenden Schichtdickenmeßgerät (Alphastep 200; Hersteller: Tencor Instruments) 25 gemessen.

Die Doppelbrechungsänderung Δn wird aus dem Quotienten des Gangunterschieds $\Delta\lambda$ und der Schichtdicke d bestimmt:

$$\Delta n = \frac{\Delta\lambda}{d}$$

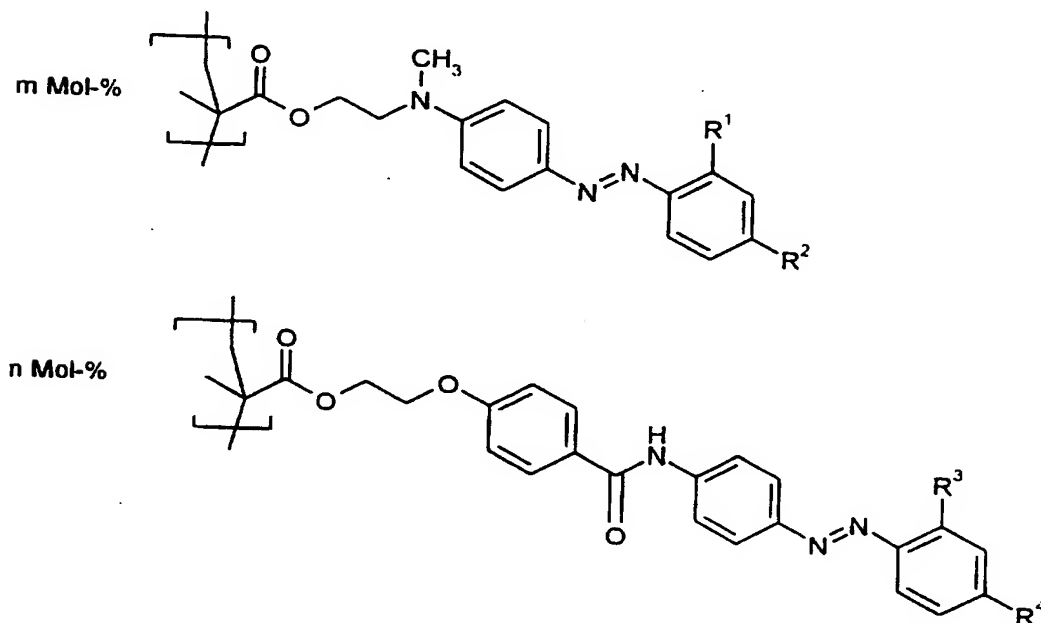
Die Bestimmung der Absorptionsmaxima geschieht durch Auswerten der UV/Vis-Absorptionsspektren. Bei extremen Mischungen kann es vorkommen, daß nur noch ein Peak auswertbar ist. In solchen Fällen muß man den nicht ablesbaren Wert mit dem aus dem entsprechenden 1:1-Copolymerisat substituieren.

5

Zur Herstellung der Verbindungen und Messung der Daten verfährt man in den folgenden Beispielen analog.

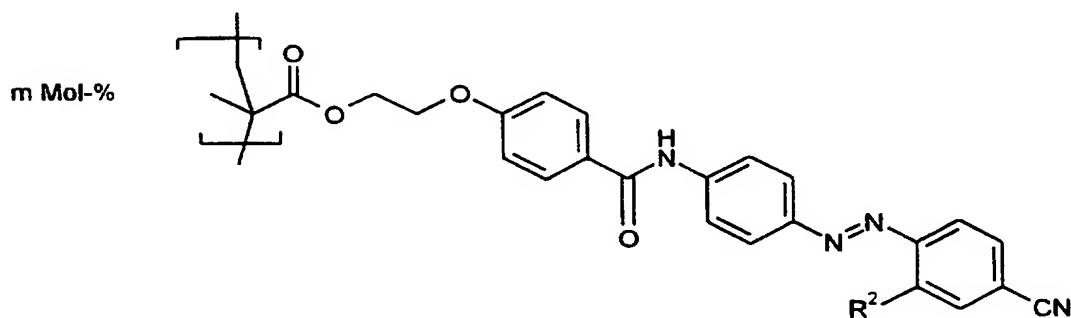
Man erhält für den Fall $T^1=T^2$; $Q^1 \neq Q^2$, $A \neq P$:

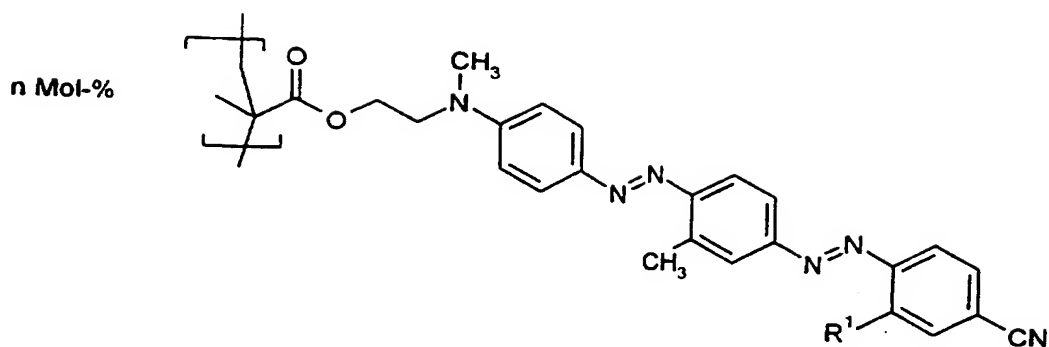
10



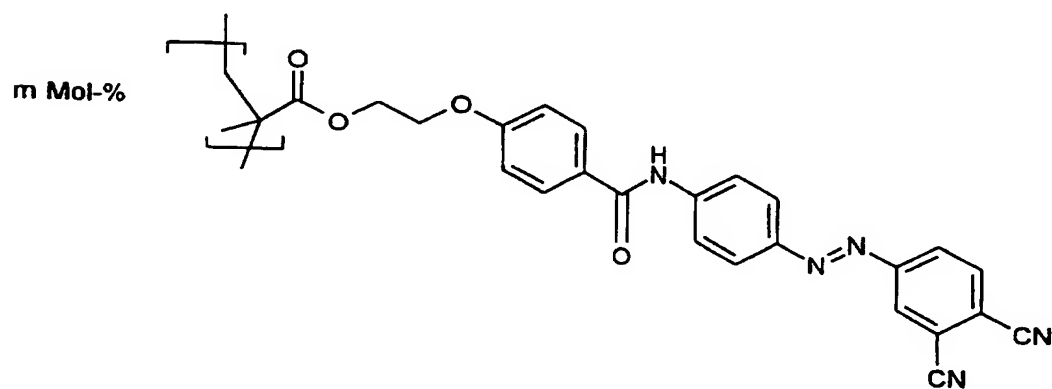
Formel 2

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	n	m	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1=H; R^2=CN; R^3=CN; R^4=CN$								
41.1	22 900	25 300	2 600	0,110	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN; R^3=H; R^4=CN$								
41.2	20 300	27 100	6 800	0,183	60	40	60	633
41.3	20 400	26 700	6 300	0,136	40	60	60	633
$R^1=H; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=CN$								
41.4	21 400	27 000	5 600	0,176	40	60	60	633
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=CN; R^4=CN$								
41.5	19 300	25 600	6 300	0,190	70	30	250	820
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=NO_2$								
41.6	18 000	26 700	8 700	0,106	70	30	250	820

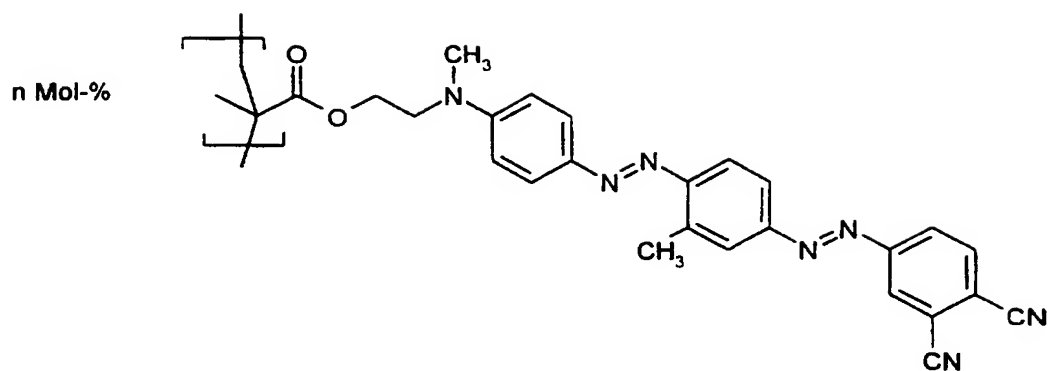




Beispiel	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1=R^2=H$								
41.7	19 400	27 900	8 300	0,197	50	50	250	820
$R^1=H; R^2=CN$								
41.8	20 000	25 400	5 400	0,287	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN$								
41.9	19 000	25 900	6 900	0,295	60	40	250	820
$R^1=CN; R^2=H$								
41.10	19 000	27 400	8 200	0,318	40	60	250	820



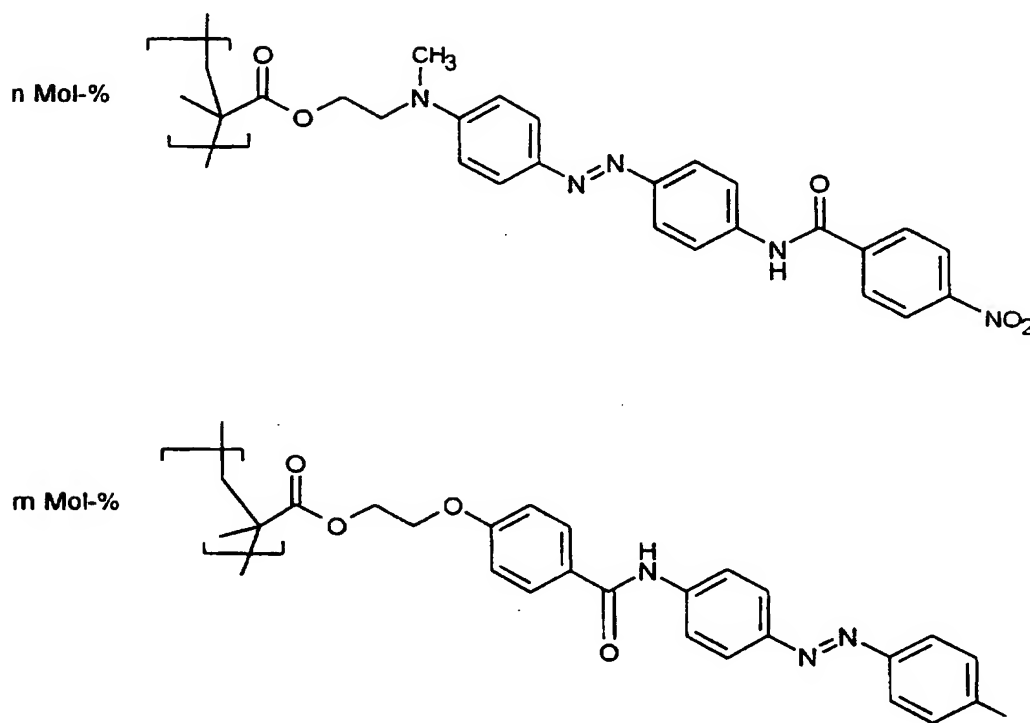
43



Formel 4

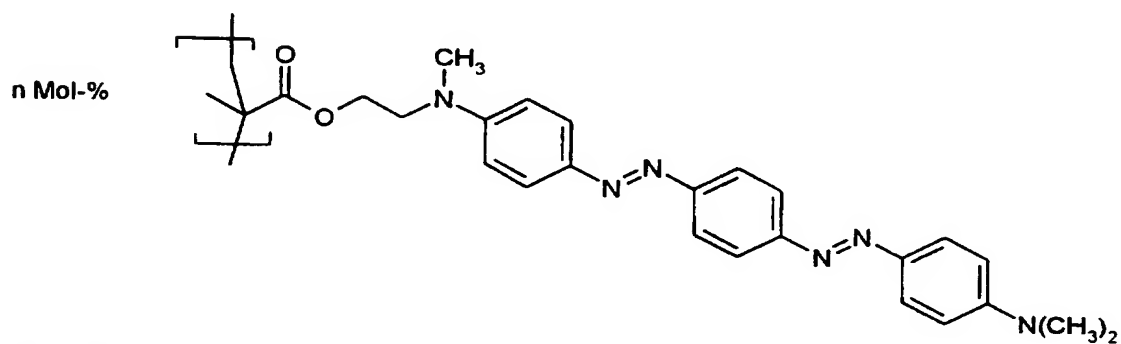
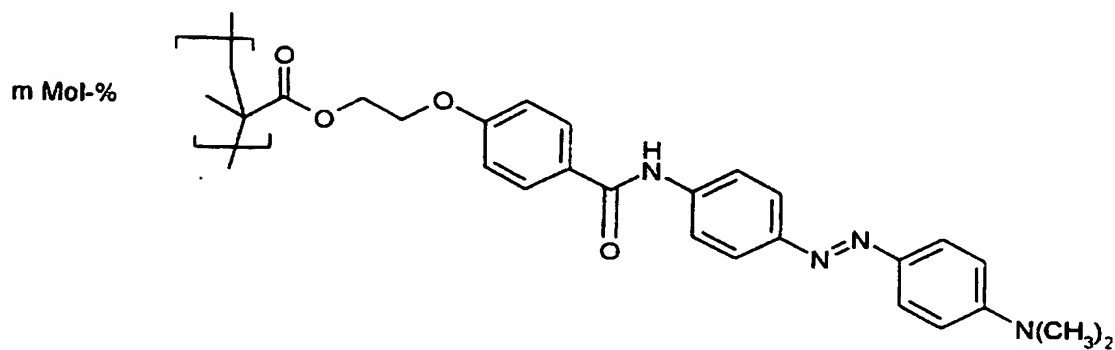
Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.11	19 200	27 800	8 600	0,148	50	50	250	820

5 Formel 5



Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.12	20 700	26 000	5 300	0,120	50	50	250	820

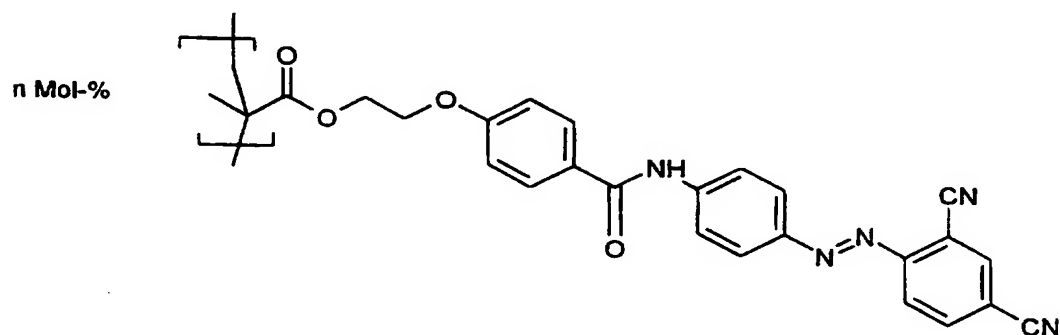
44



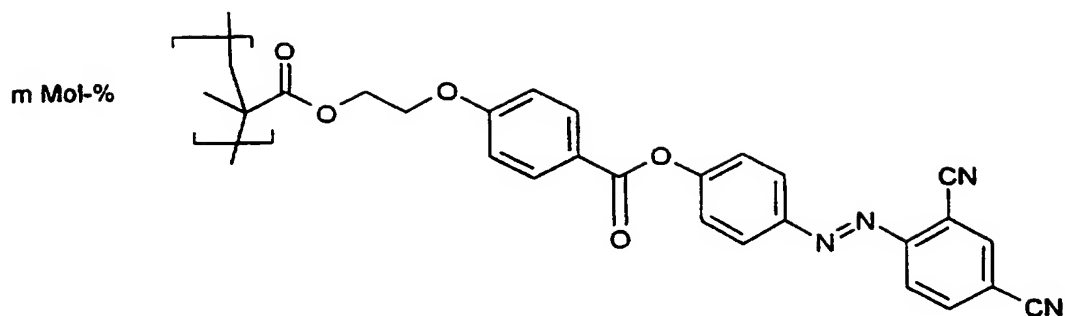
Formel 6

5

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.13	18 900	23 400	4 500	0,250	50	50	250	820

Beispiel 42 $T^1=T^2; Q^1 \neq Q^2, A = P$ 

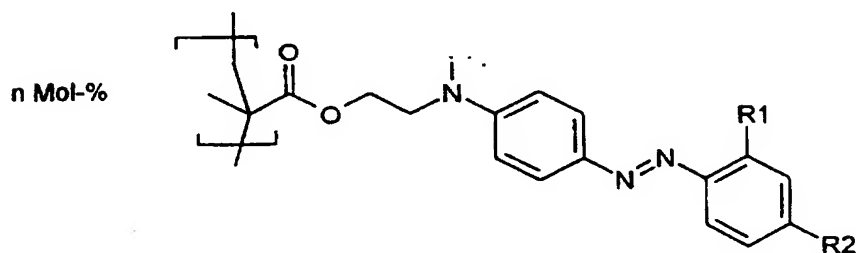
45



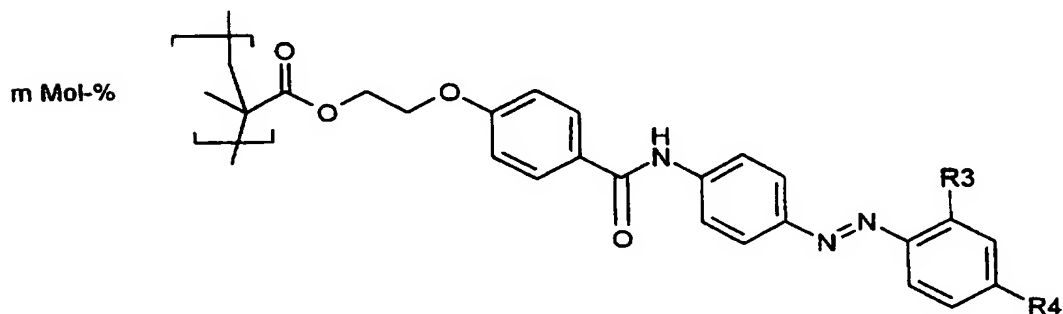
Formel 7

Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel 7 hergestellt und entsprechend
 5 Beispiel 2 eine Probe gefertigt und gemessen. Man erhält eine Doppelbrechungs-
 änderung Δn , eingeschrieben bei 488 nm wie folgt:

Beispiel	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
42.1	25 000	28 000	3 000	0,232	50	50	250	633



10



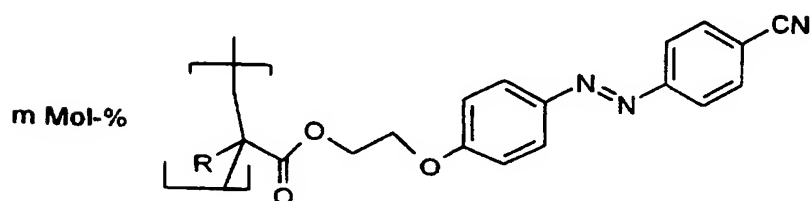
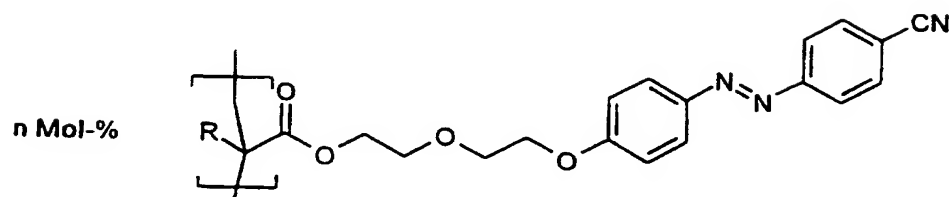
Formel 8

46

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CN$								
42.2	20 400	25 800	5 400	0,175	90	10	120	633
42.3	20 400	25 400	5 000	0,231	80	20	60	633
42.4	20 400	25 300	4 900	0,414	70	30	60	633
42.5	20 400	25 000	4 600	0,158	60	40	120	633
$R^1 = R^3 = H; R^2 = R^4 = NO_2$								
42.6	19.200	26.700	7.500	0,171	70	30	250	820
42.7	19.800	25.600	5.800	0,145	50	50	250	820
42.8	21.300	25.000	2.700	0,116	30	30	250	820

Beispiel 43 $T^1 \neq T^2; Q^1 = Q^2, A = P$

5 Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel

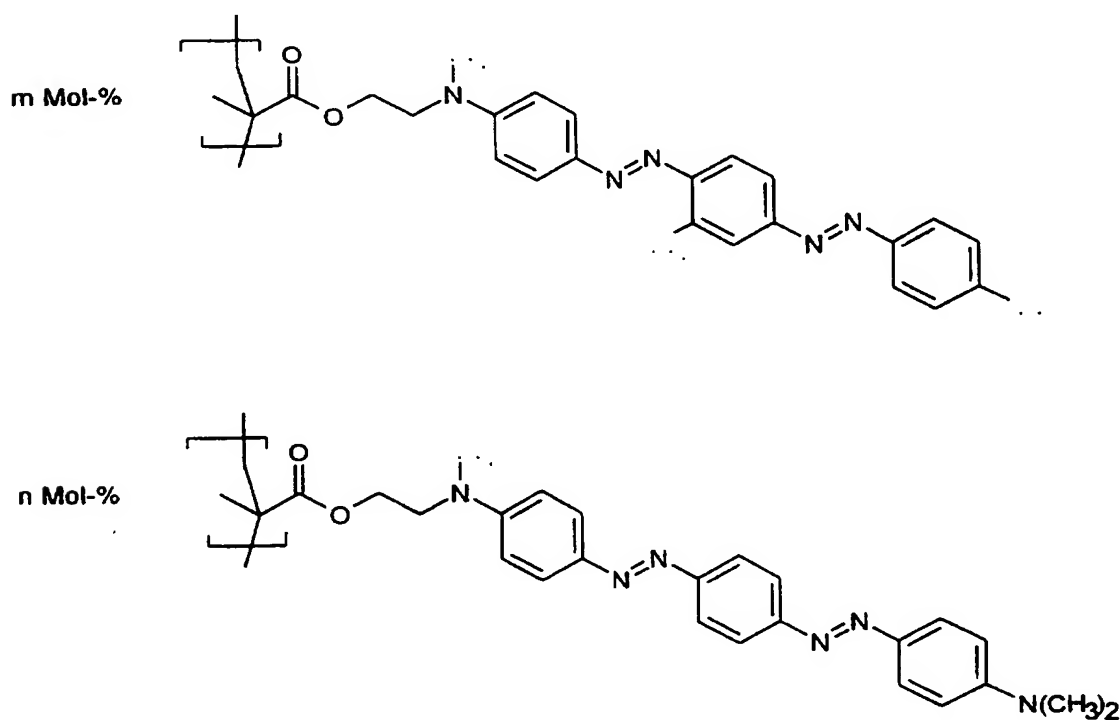


10 Formel 9

hergestellt.

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
R=CH₃								
43.1	27 000	27 400	400	0,103	60	40	200	633
R=H								
43.2	27 600	28 300	500	0,104	60	40	200	633

Beispiel 44 $T^1=T^2$; $Q^1=Q^2$, $A \neq P$



Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
44.1	21 600	23 400	1 800	0,211	50	50	60	633

10 **Beispiel 45** Wärmefestigkeit

Glasplättchen der Größe 2 x 2 cm werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Polymer gemäß Beispiel 3.3 beschichtet und 11 Felder (flatfields) so eingeschrieben,

daß eine Reihe ansteigender Transmission zwischen ca. 0 und 82 % mit ungefähr gleichem Abstand entsteht. Die Transmission wird unmittelbar nach dem Einschreiben bestimmt. Sie definiert den Ausgangszustand. Man läßt diese Probe 2 Monate bei Raumtemperatur ohne weiteren Schutz abgedunkelt liegen. Danach lagert man je ein weiteres dieser Plättchen 24 h bei 60°C, 80°C und 120°C in einem Trockenschrank und bestimmt die Transmission erneut. Man erhält so 4 Wertereihen, die mit dem Ausgangszustand verglichen werden. In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte für die Transmission angegeben:

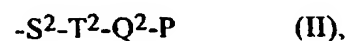
10 Tabelle 1

Ausgangs- zustand	2 Mt./ 20°C	24 h/ 60°C	24 h/ 80°C	24 h/ 120°C
82	75,4	68,9	83,6	72,2
73,8	67,2	65,6	75,4	68,9
65,6	60,7	59,0	64,0	54,1
50,8	45,9	52,5	55,8	49,2
54,1	45,9	52,5	55,8	44,3
19,7	24,6	29,5	37,7	19,7
32,8	21,3	24,6	29,5	16,4
19,7	14,8	14,8	26,2	16,4
9,8	9,8	13,1	16,4	11,5
6,6	6,6	11,5	11,5	9,8
0	0	6,6	8,2	4,9

15 In der ersten Spalte sind die Werte für die frisch hergestellte Probe bei Raumtemperatur gemessen angegeben, in Spalte 2 ist die gleiche Messung nach 2 Monaten Lagerzeit wiederholt worden. Die übrigen Spalten entsprechen den Meßreihen nach Lagerung bei der in der ersten Zeile angegebenen Temperatur. Trägt man die Werte aus den Spalten 2 bis 5 gegen die in der Spalte 1 auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung 1. Die Graustufen verändern sich also nicht bei der Einwirkung erhöhter Temperatur.

Patentansprüche

1. Verwendung von aus fotoadressierbaren Polymeren hergestellten
Flächengebilden mit einer optischen Anisotropie Δn von 0.001 bis 0.95 zum
Speichern von optisch angebotener Information durch partielles gezieltes
Variieren der optischen Anisotropie.
2. Verwendung nach Anspruch 1 als holographisches Aufzeichnungsmaterial.
3. Verfahren zum Speichern von Mustern in den gemäß Anspruch 1 zu
verwendenden Flächengebilden durch Bestrahlen mit Licht einer Energiedichte
von 10^3 bis 10^7 mJ/m² während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec.
4. Polymere, in denen durch Vorbehandlung eine optische Anisotropie erzeugt
werden kann, die durch Belichten während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15}
sec. variiert werden kann.
5. Polymere nach Anspruch 4, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette
Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische
Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des
sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die
Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200 und
maximal 10 000 cm⁻¹ voneinander entfernt sind.
6. Polymere nach Anspruch 5 mit Seitengruppen der Formeln



worin

S^1, S^2 unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel oder NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch $-O-$, $-NR^1-$ oder $-OSiR^1_2O-$ unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

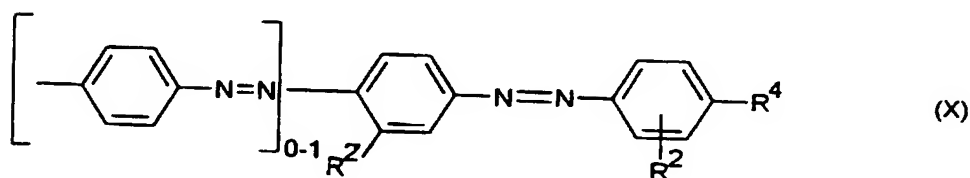
n die Zahlen 2, 3 oder 4,

Q^1, Q^2 unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest,

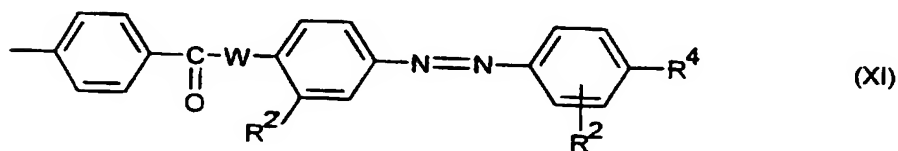
A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann,

bedeuten.

7. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 6, wobei A und P den Formeln



und



entsprechen, worin

R^2 Wasserstoff oder Cyano,

$R^{2'}$ Wasserstoff oder Methyl,

W Sauerstoff oder NR^1 und

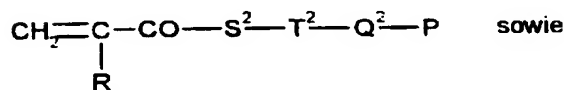
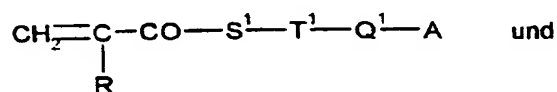
R^4 Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino bedeuten.

8. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 7, worin die Gruppen $-S^1-T^1-Q^1-$ bzw. $-S^2-T^2-Q^2-$ den Formel $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ und $-OCH_2CH_2-NR^1-$ entsprechen.

9. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 8, worin die Hauptkette ein Poly(meth)acryloyl ist.

10. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 9, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen Δn von über 0,15 eingeschrieben werden können.

11. Verfahren zur Herstellung von Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10, wonach man Monomere der Formeln



gegebenenfalls weitere Monomere miteinander copolymerisiert.

12. Filme aus Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10.

13. Mit Filmen nach Anspruch 12 beschichtete Träger.
14. Verwendung von Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10 zur Herstellung optischer Bauelemente.

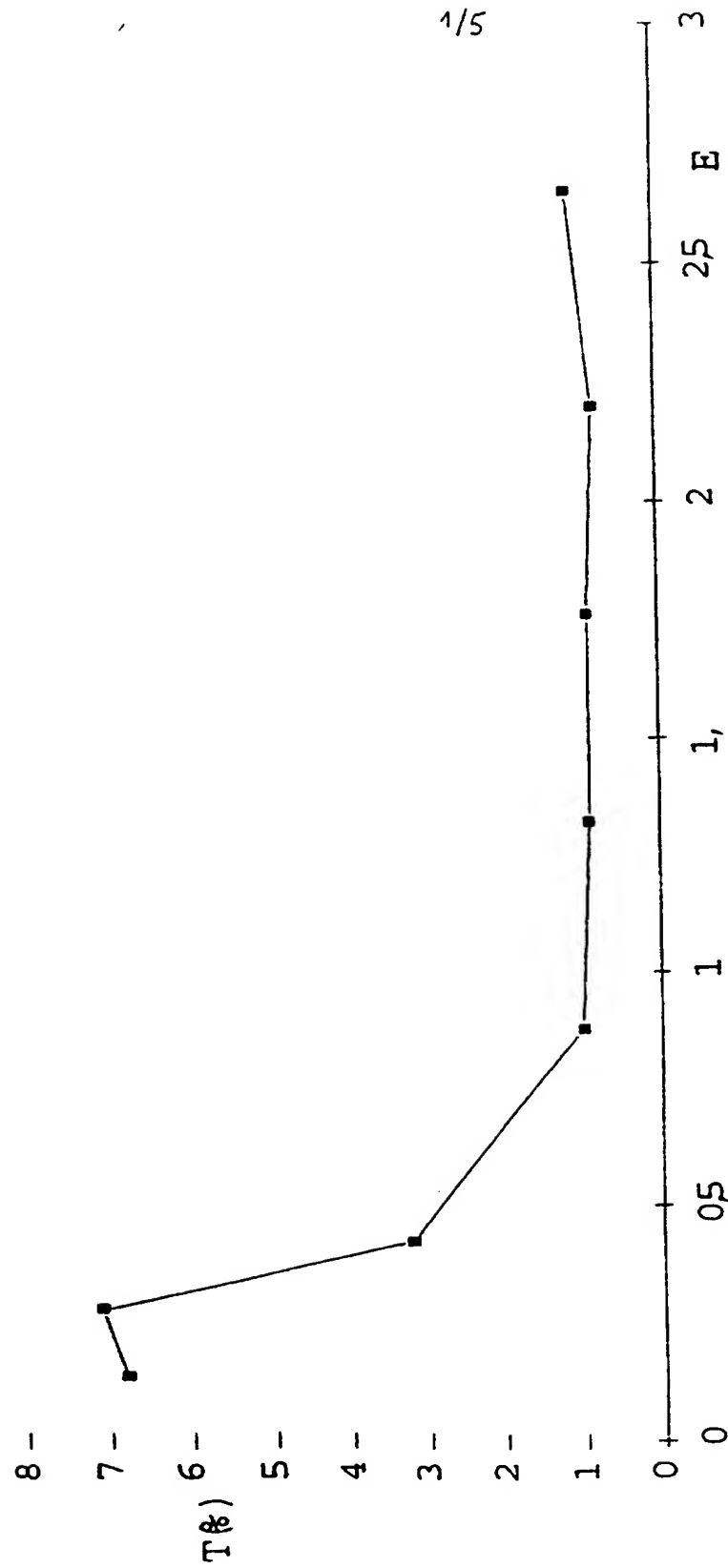


Fig. 1

2/5

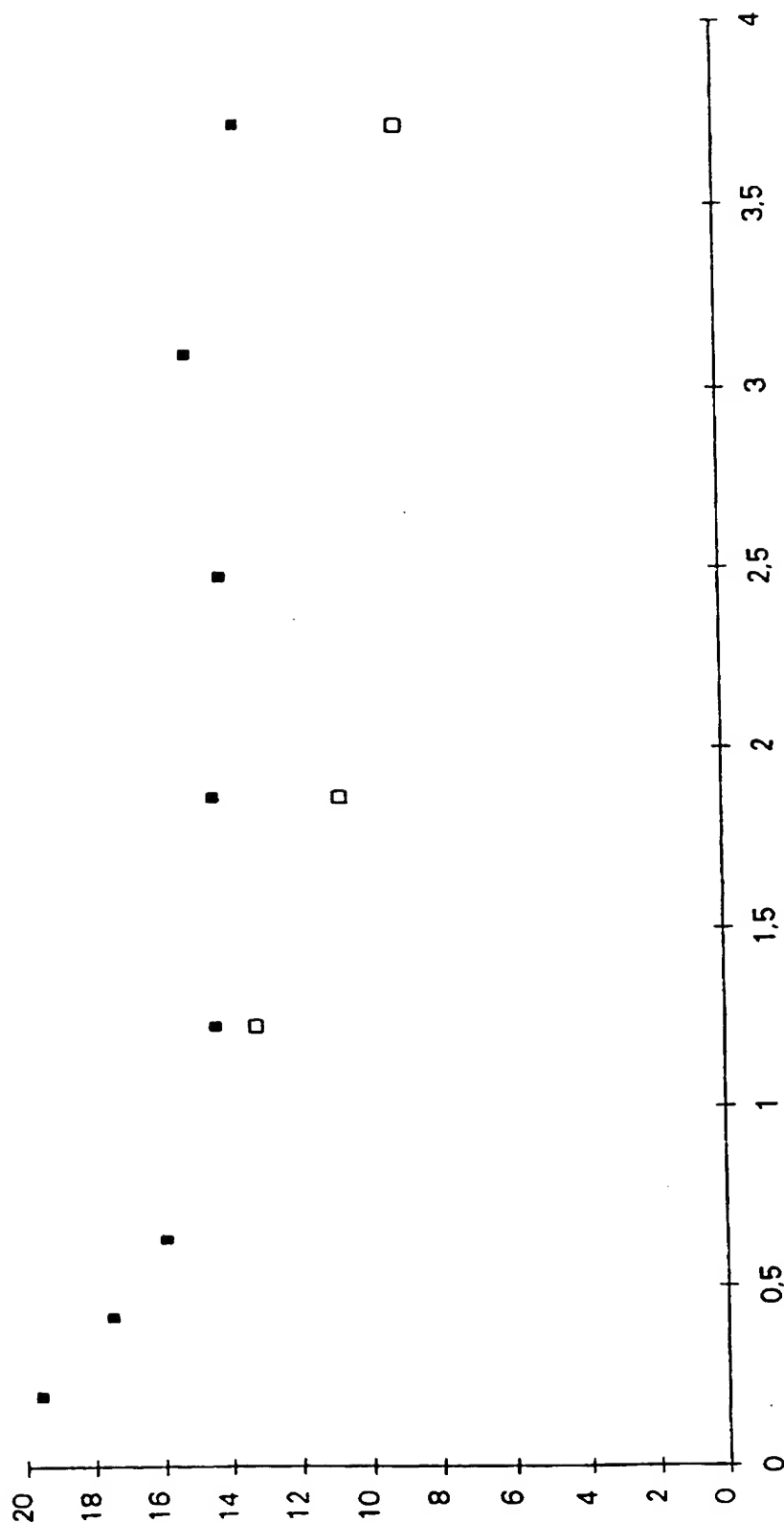


Fig. 2

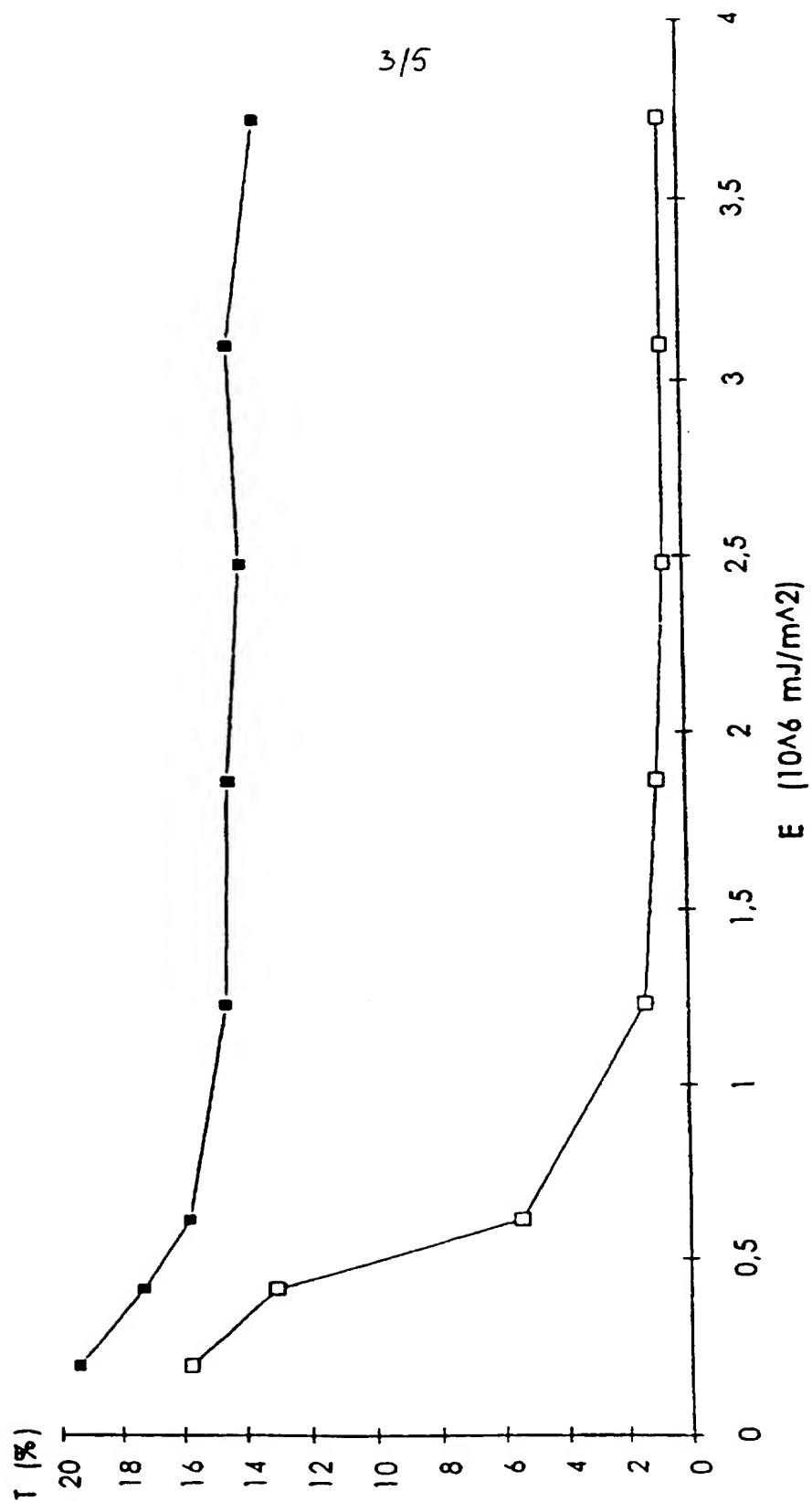


Fig. 3

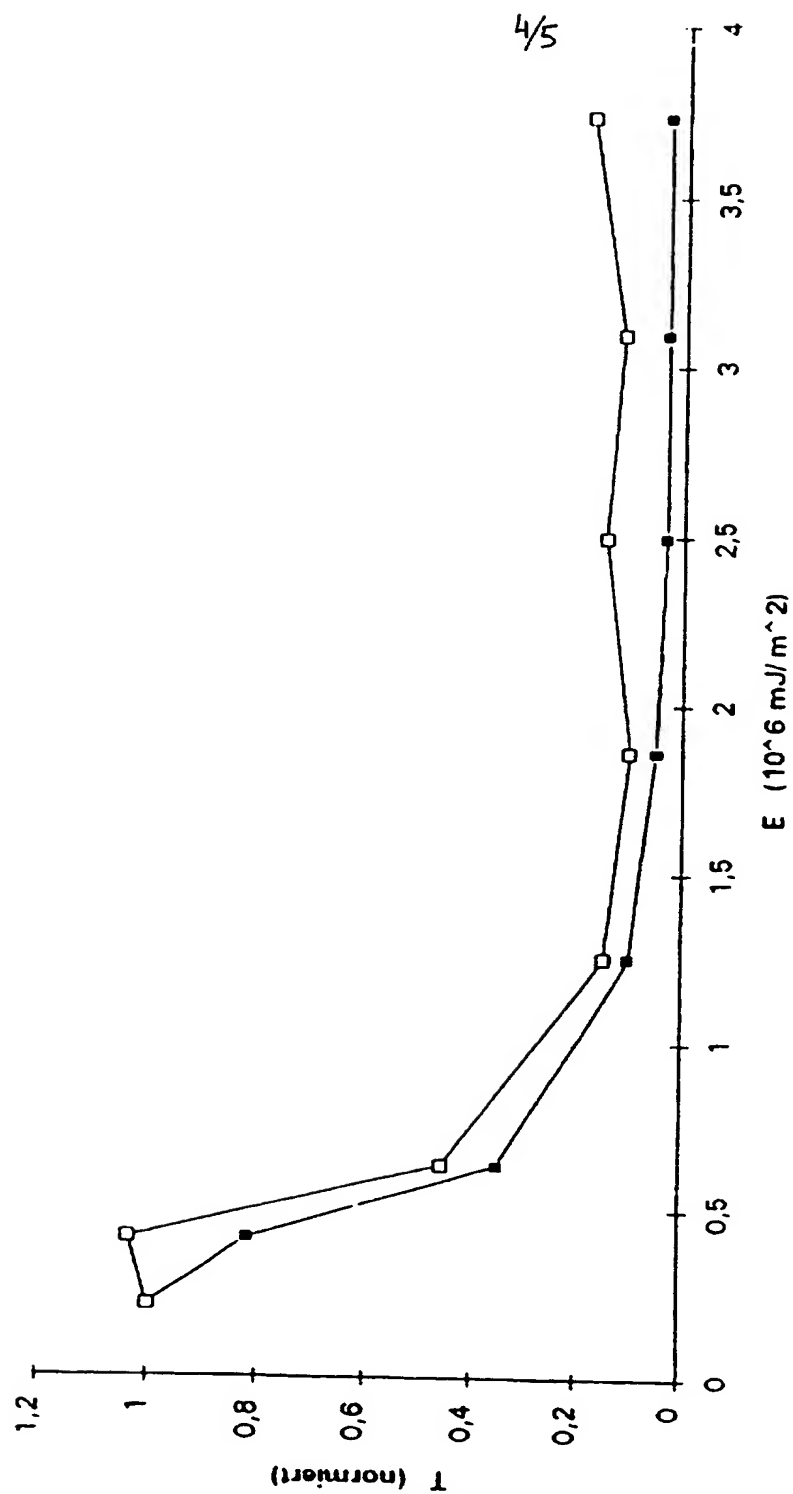


Fig. 4

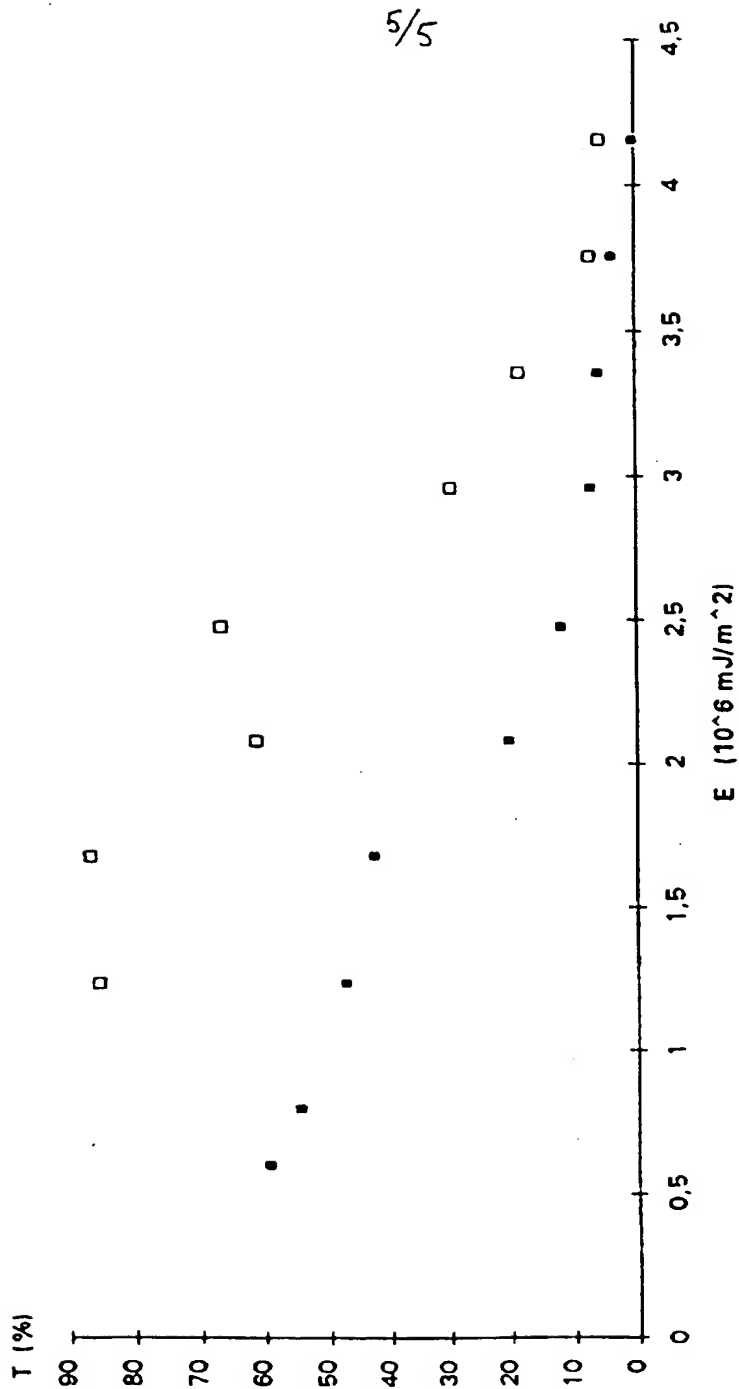


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: onal Application No

PCT/EP 97/02489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/00 C08F220/34 G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 571 271 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 24 November 1993 see the whole document	1-14
X	EP 0 704 513 A (BAYER AG) 3 April 1996 cited in the application see page 4, line 7 - line 54 see page 9, line 32 - line 37 see page 10, line 17 - line 20 see page 10, line 48 - line 54 see page 12, line 3 - line 17; claims 1-7	1-14
A	US 5 332 522 A (S. H. CHEN) 26 July 1994 see the whole document	1
A	EP 0 538 773 A (RÖHM GMBH) 28 April 1993 see page 8; claims 1,2	1,7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1997

Date of mailing of the international search report

05.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 97/02489

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 535 490 A (BASF AG) 7 April 1993 see claims 1-4 ---	1
A	DE 42 44 197 A (BASF AG) 30 June 1994 see the whole document ---	1
A	EP 0 260 687 A (BASF AG) 23 March 1988 cited in the application see claims 1-7 ---	1
A	US 3 190 876 A (M. M. SKOULTCHI) 22 June 1965 see the whole document -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 97/02489

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 571271 A	24-11-93	DE 69306656 D DE 69306656 T JP 6088977 A US 5359008 A	30-01-97 10-07-97 29-03-94 25-10-94
EP 704513 A	03-04-96	DE 4434966 A JP 8109226 A US 5641846 A	04-04-96 30-04-96 24-06-97
US 5332522 A	26-07-94	NONE	
EP 538773 A	28-04-93	DE 4135080 A AT 123052 T DE 59202333 D ES 2074789 T JP 5214030 A US 5310837 A	29-04-93 15-06-95 29-06-95 16-09-95 24-08-93 10-05-94
EP 535490 A	07-04-93	DE 4132685 A DE 59208569 D JP 5239374 A US 5434231 A US RE35407 E US 5461131 A US 5264507 A	08-04-93 10-07-97 17-09-93 18-07-95 17-12-96 24-10-95 23-11-93
DE 4244197 A	30-06-94	EP 0604839 A JP 6258677 A US 5393644 A	06-07-94 16-09-94 28-02-95
EP 260687 A	23-03-88	DE 3631841 A DE 3775313 A JP 63077910 A US 4943617 A	24-03-88 30-01-92 08-04-88 24-07-90
US 3190876 A	22-06-65	NONE	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT 97/02489

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F8/00 C08F220/34 G11B7/24

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F G11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 571 271 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 24.November 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-14
X	EP 0 704 513 A (BAYER AG) 3.April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 54 siehe Seite 9, Zeile 32 - Zeile 37 siehe Seite 10, Zeile 17 - Zeile 20 siehe Seite 10, Zeile 48 - Zeile 54 siehe Seite 12, Zeile 3 - Zeile 17; Ansprüche 1-7 ---	1-14
A	US 5 332 522 A (S. H. CHEN) 26.Juli 1994 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 538 773 A (RÖHM GMBH) 28.April 1993 siehe Seite 8; Ansprüche 1,2 ---	1,7
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05.09.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 535 490 A (BASF AG) 7.April 1993 siehe Ansprüche 1-4 ---	1
A	DE 42 44 197 A (BASF AG) 30.Juni 1994 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 260 687 A (BASF AG) 23.März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-7 ---	1
A	US 3 190 876 A (M. M. SKOULTCHI) 22.Juni 1965 siehe das ganze Dokument -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/97/02489

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 571271 A	24-11-93	DE 69306656 D DE 69306656 T JP 6088977 A US 5359008 A	30-01-97 10-07-97 29-03-94 25-10-94
EP 704513 A	03-04-96	DE 4434966 A JP 8109226 A US 5641846 A	04-04-96 30-04-96 24-06-97
US 5332522 A	26-07-94	KEINE	
EP 538773 A	28-04-93	DE 4135080 A AT 123052 T DE 59202333 D ES 2074789 T JP 5214030 A US 5310837 A	29-04-93 15-06-95 29-06-95 16-09-95 24-08-93 10-05-94
EP 535490 A	07-04-93	DE 4132685 A DE 59208569 D JP 5239374 A US 5434231 A US RE35407 E US 5461131 A US 5264507 A	08-04-93 10-07-97 17-09-93 18-07-95 17-12-96 24-10-95 23-11-93
DE 4244197 A	30-06-94	EP 0604839 A JP 6258677 A US 5393644 A	06-07-94 16-09-94 28-02-95
EP 260687 A	23-03-88	DE 3631841 A DE 3775313 A JP 63077910 A US 4943617 A	24-03-88 30-01-92 08-04-88 24-07-90
US 3190876 A	22-06-65	KEINE	

